

Abschlußbericht

zu Nr. 3.1 BNBest-BMBF 98

Zuwendungsempfänger:

TITK Rudolstadt

Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V.
Breitscheidstr.97
D-07407 Rudolstadt

Förderkennzeichen:

16SV4044

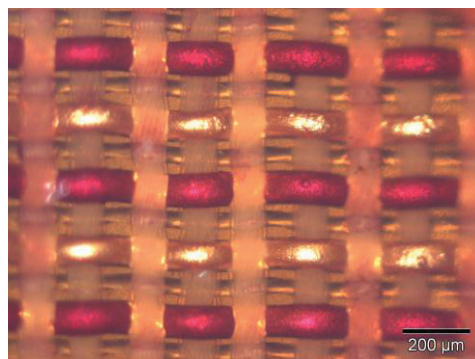


Vorhabensbezeichnung:

KorTeSo

Korrosionsstabile textilbasierte Solarzellen

(Verbundnummer W4TEX002 im Förderprogramm
„IKT 2020 - Forschung für Innovationen“)



Teilvorhaben:

**Grundlagen zur Abscheidung von Festelektrolyten basierend auf organischen
Lochleitern bzw. Gelelektrolyten für textile Solarzellen**

Laufzeit des Vorhabens:

01.05.2010 – 31.07.2013

Berichtszeitraum:

01.05.2010 – 31.07.2013

Projektleiter: Dr. Steffi Sensfuß

Tel.: 03672/ 379-556, Fax: 03672/ 379-379, e-mail: sensfuss@titk.de

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 16SV4044 gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Zusammenfassung der wesentlichen fachlichen Inhalte des Abschlussberichtes zum Teilvorhaben des TITK

Der Markt für Sensorik & Mikrosysteme zeigt derzeit hohe Zuwachsraten. Aufgrund des Kostendruckes im Gesundheitswesen besteht ein Bedarf an intelligenten, mobilen Lösungen für modernes Gesundheitsmonitoring in den Feldern Ambient Assisted Living, mHealth, Smart Home, Sportdiagnostik, Telemedizin, Vitalfunktionsüberwachung und elektronische Textilien. All diese Anwendungen benötigen eine mobile, weitgehend autarke Energieversorgung, die leichtgewichtig & einfach textil integrierbar ist. Eine Variante dafür ist Photovoltaik. Derzeit existieren lediglich erste Beispiele, Solarzellen auf das Textil aufzusetzen. Wirklich intrinsisch textilbasierte Solarzellen sind daher ein völlig neuer Lösungsansatz. Ziel des Grundlagenverbundprojektes war eine explizit textilbasierte flexible Farbstoffsolarzelle (Grätzel-Typ), wofür korrosionsstabile Solarelektroden-, Gegenelektroden- bzw. Solarzellen-Filamente benötigt werden (inkompatibel sind z. B. Ag und J^-/J_3^- im Elektrolyt). Daher war, im Unterschied zu klassischen Farbstoffsolarzellen, der Ansatz

- textile Substrate statt Glas
- elektrochemisch aus Lösung abgeschiedenes Zinkoxid statt TiO_2 (mittels Siebdruck/Rakeln) ohne den bei TiO_2 üblichen Sinterschritt
- galvanisch oder durch Tauchbeschichtung abgeschiedenes Platin statt Sputtern
- Iodid/Triiodid-freie organische Lochleiter-basierte Festelektrolyte (oder Co^{2+}/Co^{3+} Gelelektrolyte) auf versilberten Polyamidfäden (Konzept A) bzw.
- J^-/J_3^- haltige, nitrilfreie hochviskose Gelelektrolyte statt Acetonitril-basiertem Flüssig-elektrolyt auf mit Ventilmetallen passivierten leitfähigen Filamenten (Konzept B)

Schwerpunkt des Teilprojektes des TITK war die Festelektrolyt- & Gelelektrolytentwicklung sowie die Zellprozessierung & der Demonstratoraufbau.

Der Vorteil von textilen Substraten ist ihre Robustheit bei hoher mechanischer Belastbarkeit, Flexibilität & Nachgiebigkeit. Sie sind leicht, preiswert, gut verfügbar. Herausforderung sind ihre Rauheit, die textilbedingten relativ großen Elektrodenabstände & die benötigte Niedertemperaturbeschichtung. Die derzeit besten Farbstoffsolarzellen mit ZnO als Widegap Halbleiter erreichen 7.5% (Flüssigelektrolyt, ZnO via Spraypyrolyse!) und liegen damit weit unter den Rekorderffizienzen von TiO_2 -haltigen Farbstoffsolarzellen (12.3% mit Flüssigelektrolyt, 15% mit Perowskiten + Festelektrolyt). Dennoch ist ZnO ein hochattraktiver Elektronentransporter. In der Literatur finden sich erst wenige halbtextile Solarzellen (d. h. Verzicht auf Metalldraht-Substrate) mit Carbonfasern/ TiO_2 /Flüssigelektrolyt bzw. Carbon Nanotube Fasern mit FTO-Glas/ TiO_2 /Flüssigelektrolyt mit 1.9% bzw. 2.6% Wirkungsgrad.

In Kooperation mit den Verbundpartnern wurden am TITK folgende Ergebnisse erreicht:

- in Modellzellen auf FTO-Glassubstraten (zwecks Test der Lochleiter-Festelektrolyte) auf FTO-Glas/ZnO mit spiro-MeOTAD $\eta_{AM1.5} = 1.38\%$ (100 mW/cm²) bzw. 1.78% (47 mW/cm², Tab.3, Konzept A)
- in Modellzellen auf FTO-Glassubstraten (zwecks Test der Lochleiter-Festelektrolyte) auf FTO-Glas/ TiO_2 mit spiro-MeOTAD $\eta_{AM1.5} = 4.69\%$ (100 mW/cm², Tab.5) bzw. mit P3HT 1.69% (100 mW/cm², Tab.4, Konzept A)
- Faden-Faden-Solarzelle auf Ag-Draht/ZnO mit neuartigem Iodid/Triiodid-freien Co^{2+}/Co^{3+} Gelelektrolyt $\eta_{AM1.5} = 0.98\%$ (100 mW/cm², Tab.8, Konzept A)
- erstmals voll-textiler Demonstrator als Solargewebe mit ZnO & neuartigem Iodid/Triiodid-freien Co^{2+}/Co^{3+} Gelelektrolyt $\eta_{AM1.5} = 0.63\%$ (nicht optimiert, Tab.7/ Abb.40, Konzept A)
- Faden-Faden-Solarzelle auf Ta-Draht/ZnO mit Iodid/Triiodid-haltigem, nitrilfreien Gelelektrolyt $\eta_{AM1.5} = 1.79\%$ (100 mW/cm², Tab.10, Konzept B)
- Demonstratormodul aus 6 Gimpensolarzellen auf Ta-Draht mit Iodid/Triiodid-haltigem, nitrilfreien Gelelektrolyt (Abb.45/46, Konzept B)
- Demonstratormodul aus 10 Faden-Faden-Solarzellen auf Ta-Draht/ZnO mit Iodid/Triiodid-haltigem, nitrilfreien Gelelektrolyt $\eta_{AM1.5} (gesamt) = 0.91\%$ (Abb.47, 6.1 V unter Sonne)
- Entwicklung einer textilen Gegenelektrode mit platinisierten Carbonfasern (Tab.11)
- Technologieversuche an einer Fadenbeschichtungsanlage zur lösungsbasierten Abscheidung von organischen Lochleitern auf Filamenten (Kap.2.1.6, Abb.50)
- Alle Zellen wurden unverkapselt an Luft prozessiert. Es wurden alle Meilensteine erfüllt.

1. Kurzdarstellung

1.1. Aufgabenstellung

Für die Energieversorgung von textil integrierten oder textilbasierten Mikrosystemen, die zum Schutz und zur Sicherheit von Menschen und Gütern auf äußere Einflüsse reagieren und Gefahren sowie kritische Gesundheitszustände visualisieren sollen, wird eine autarke Energieversorgung benötigt. Diese sollte im hier bearbeiteten Projekt durch textilbasierte Solarzellen realisiert werden, die das Potential haben, künftig in technische Textilien eingearbeitet werden zu können. Hierfür werden korrosionsstabile Solarelektroden-, Gegenelektroden- bzw. Solarzellenfäden benötigt.

Konkret ging es um die Entwicklung einer explizit textilbasierten flexiblen Farbstoffsolarzelle (Grätzel-Zelle), im Unterschied zu klassischen Farbstoffsolarzellen war der Ansatz:

- textile Substrate statt Glas
- elektrochemisch abgeschiedenes Zinkoxid statt TiO_2 ohne nachfolgenden Sinterschritt
- galvanisch oder durch Tauchbeschichtung abgeschiedenes Platin statt Sputtern
- Iodid/Triiodid-freie Organische Lochleiter-basierte Festelektrolyte (Konzept A) sowie nitrilfreie hochviskose Gelelektrolyte (Konzept B) statt Acetonitril-basiertem Flüssigelektrolyt

Basierend auf den Ergebnissen des Verbundprojektes TexSolar sollten photovoltaisch aktive Fasern durch Beschichtung mit dem Halbleiter ZnO mit nachfolgender Farbstoffsensibilisierung (Absorber) hergestellt werden, aus denen textilbasierte, korrosionsstabile Solarzellen zu realisieren waren. Dazu gab es 2 angedachte Lösungswege:

1. **Konzept A:** Abscheidung, Konditionierung und Verarbeitung von ZnO bzw. sensibilisiertem ZnO auf etablierten leitfähigen ELITEX®-Fasern (versilberte Polyamidfäden), Komplettierung mit Festelektrolyten basierend auf löslichen organischen Halbleitern zu Hybrid- bzw. Farbstoffsolarzellen, die silberhaltigen Fasern zwingen zu einer Iodid/Triiodid-freien Elektrolytvariante, da andernfalls massive Korrosionen auftreten (der Ladungstransport erfolgt hier durch Hopping-Prozesse, der Lochleiter regeneriert das Farbstoffmolekül)

2. **Konzept B:** Die Korrosion soll verhindert werden, indem vor Abscheidung der farbstoffsensibilisierten ZnO-Schichten auf die versilberten Polyamidfasern (ELITEX®) eine schützende Passivierung basierend auf Ventilmetallen (z. B: Aluminium, Tantal, Wolfram) aufgebracht wird, die dann eine Kombination mit Iodid/Triiodid-haltigen Redox-Gelelektrolyten in den Farbstoffsolarzellen gestatten (der Ladungstransport erfolgt hier durch Ionendiffusion, toleriert daher größere Elektrodenabstände, das Redoxpaar regeneriert den Absorberfarbstoff)

Der Fokus der Arbeiten des TITK lag dabei in der an die textile Applikation angepassten Rezepturentwicklung für Iodid/Triiodid-freie Lochleiter-basierte Festelektrolyte sowie für Iodid/Triiodid-haltige hochviskose Gelelektrolyte frei von toxischem Acetonitril inklusive dazu gehöriger Materialcharakterisierungen, außerdem in der Technologieentwicklung zur Abscheidung beider Elektrolyttypen auf halbtexilen & textilen Substraten, im Aufbau & Charakterisierung textiler Solarzellen inklusive zugehöriger Optimierungen auf glasbasierten Referenzzellen sowie im Demonstratoraufbau basierend auf den von den Partnern zugelieferten textilen Elektroden. Die konkreten Schwerpunkte des Teilprojektes waren daher:

- Entwicklung eines Verfahrens zur Abscheidung von Festelektrolyten basierend auf organischen Halbleiterpolymeren auf porösem ZnO zur Realisierung von anorganisch-organischen Hybridsolarzellen
- Entwicklung eines Verfahrens zur Abscheidung von Festelektrolyten basierend auf löslichen organischen Lochleitern auf porösem farbstoffsensibilisierten ZnO zur Realisierung von Farbstoffsolarzellen

- Erarbeitung einer Beschichtungstechnologie beider Typen von Festelektrolyten zum Aufbringen auf mit ZnO-belegten ELITEX® Solarelektrodenfäden
- Rezepturenentwicklung von Iodid-/triiodidhaltigen Redox-Gelelektrolyten zur Anpassung an neuartige mit Ventilmetalen/ ZnO/ Farbstoff-belegten Solarelektrodenfäden auf Basis von Polyamid zur Realisierung von Farbstoffsolarzellen
- Erarbeitung einer Beschichtungstechnologie der weiterentwickelten hochviskosen Gelelektrolyte zum Aufbringen auf mit Ventilmetalen/ ZnO/ Farbstoff-belegten Solarelektrodenfäden auf Basis von Polyamid
- Aufbau von halbtexilen und textilen Hybrid- oder Farbstoffsolarzellen unter Nutzung der im Projekt neu entwickelten Solar- und Gegenelektrodenfäden in einfachen textilen Zellstrukturen basierend auf den Entwicklungen am TITV Greiz mit Nachweis der prinzipiellen Funktionsfähigkeit (in Kooperation mit den Partnern)

1.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Voraussetzung für die Bearbeitung waren die Kompetenz und die Vorarbeiten drei der Verbundpartner auf den Gebieten textiler Farbstoffsolarzellen im Rahmen des BMBF-Vorgängerprojektes TexSolar.

Das TITK ist ein gemeinnütziges, anwendungsorientiertes Polymerforschungsinstitut mit ca. 130 Beschäftigten und seit 2005 An-Institut der TU Ilmenau. Aktuelle Hauptarbeitsgebiete sind Polymersolarzellen und Polymerelektronik auf Basis leitfähiger Polymere, Laserstrukturierung von dünnen Funktionspolymerschichten sowie Polymergelelektrolyte für Farbstoffsolarzellen und elektrochrome Devices. Seit 2000 beschäftigt sich das TITK in verschiedenen Projekten mit organischen Dünnschichtsolarzellen vom Donor-Akzeptor-Typ auf Basis konjugierter Halbleiterpolymere und Fullerenderivate. In mehreren Projekten konnte Expertise zur Präparation und Charakterisierung von lösungsmittelfreien Gelelektrolyten unter Nutzung ionischer Flüssigkeiten für farbstoffsensibilisierte Solarzellen gesammelt werden. Daher besteht langjährige Erfahrung im Aufbau von organischen Solarzellen mit klassischer planarer Elektrodengeometrie und es stand die notwendige experimentelle Peripherie wie Reinraum, Gloveboxen, Spincoater, Rakel, Rolle-zu-Rolle Laborbeschichtungsanlage, Fadenbeschichtungsanlage, Rasterelektronenmikroskop, Digitalmikroskop oder AM1.5 Solarsimulator zur Solarzellencharakterisierung zur Verfügung. Für das Projekt standen neben den Erfahrungen und Ausrüstungen der Abteilung Funktionspolymersysteme/ AG Polytronic (13 Wissenschaftler, 11 Laboranten aus den Bereichen Chemie und Physik) das umfangreiche Angebot an modernster Polymeranalytik und Kunststoffprüfungen der Ostthüringischen Materialprüfgesellschaft mbH, einer 100%igen Tochter des TITK, sowie alle üblichen Methoden der Kunststoffverarbeitung im Rahmen des vorhandenen Technikums zur Verfügung. Außerdem waren die in der Abteilung Textil- und Werkstoff-Forschung vorhandenen umfangreichen textilphysikalischen Prüfmethoden sowie Textilverarbeitungs-techniken verfügbar.

1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Verbundprojekt insgesamt gliedert sich in sechs Arbeitsbereiche, denen die Arbeitspakete des TITK zuzuordnen sind:

- A: ZnO auf ELITEX® mit organischem Kontakt
- B: ZnO auf Passivoberflächen mit Iodhaltigem Kontakt
- C: Charakterisierung der Grenzflächen
- D: Textiltechnologie Solarfäden
- E: Konstruktion von Solarzellen
- F: Projektkoordination und Dokumentation

Die Arbeiten wurden entsprechend einem mit den Partnern zeitlich und inhaltlich abgestimmten Arbeitsplan durchgeführt. Zu den im Teilprojekt des TITK bearbeiteten zugehörigen Arbeitspaketen wird unter Punkt 2.1 *Erzielte Ergebnisse im Einzelnen* detailliert berichtet.

Es gab einen regen Proben- und Ergebnisaustausch entsprechend dem Netzwerkschema. Dazu fanden regelmäßige Verbundtreffen sowie eine Reihe von bilateralen Treffen statt. Das Konsortium wurde von einem Industriebeirat begleitend unterstützt.

Alle im Arbeitsplan vorgesehenen Arbeiten wurden entsprechend dem vorgegebenen Zeitplan durchgeführt. Allerdings ergaben sich bei den Partnern zwischenzeitlich aufgrund von Inhomogenitäten in der Oberflächenchemie der textilen Ausgangsmaterialien (Polyamid bzw. Shieldex®) Schwierigkeiten bei den Beschichtungsprozessen (Metallisierung und Halbleiterabscheidung) auf textilen Trägerelektroden, die sich auf die nachfolgenden Prozesse auswirkten, so dass zusätzliche Zwischenschritte etabliert werden mussten und die Meilensteine MA2 und MB2 mit den Partnern erst nach einer 3 monatigen Verlängerung erreicht werden konnten. Die Ressourcen für die Verlängerungszeit konnten durch interne Umorganisation jeweils aus den bewilligten Budgets bestritten werden. Daher erfolgte die Verlängerung bei allen Partnern kostenneutral und der Finanzplan wurde eingehalten.

1.4. wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Farbstoffsolarzellen (FSZ) sind elektrochemische Solarzellen. Die transparente Frontelektrode besteht üblicherweise aus einer mit einem Farbstoff sensibilisierten nanokristallinen TiO_2 -Elektrode auf TCO-Glas (aufgebracht durch Rakeln oder Siebdruck mit nachfolgendem Sinterschritt bei ca. 500°C), die Gegenelektrode aus einem mittels Sputtern platinisierten TCO-Glas (transparent conducting oxide, hier i. d. R. FTO - fluorine doped tin oxide). Zwischen Vorder- und Gegenelektrode befindet sich ein Elektrolyt, welcher den Stromtransport zwischen den Elektroden gewährleistet. Farbstoffsolarzellen beruhen auf dem Injektionsprinzip, d. h. die Funktion der Lichtabsorption, und damit die Ladungsgeneration, ist räumlich getrennt vom Ladungstransport. Die Photospannung der FSZ ergibt sich aus der Differenz des Quasi-Ferminiveaus der Leitungsbandelektronen im TiO_2 E_F^n und dem Redoxpotential des Elektrolyten E_{Redox} . In Abb.1 ist die Funktionsweise schematisch dargestellt. Als Lichtabsorber werden klassisch cis-Bis(Isothiocyanato)bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylat)Ruthenium(II) -Komplexe^{1, 2} eingesetzt, z. T. auch Übergangsmetall-freie organische Farbstoffe³.

Der bisher meist verwendete **Flüssigelektrolyt** enthält das Redoxpaar Iodid/Triiodid sowie als Lösungsmittel Nitrile (z.B. Acetonitril, Propionitril, Methoxypropionitril). Auf kleinen Flächen konnten damit Wirkungsgrade von 10.4 %⁴ ($A: 0.25 \text{ cm}^2$) bzw. 11.3%⁵ ($A: 0.158 \text{ cm}^2$), auf größeren Zellflächen ($A: 2.5 \text{ cm}^2$) eine Effizienz von 8%⁶ gezeigt werden. Für eine industrielle Anwendung von Farbstoffsolarzellen ist die Verbesserung der Langzeitstabilität neben der Aufskalierung der Zellgrößen ein zentrales Thema. Deshalb gibt es intensive Bemühungen den Flüssigelektrolyten durch einen nichtflüchtigen Fest- oder Gelelektrolyten zu ersetzen, wobei insbesondere die Substitution der Nitrile aufgrund ihres Dampfdruckes und ihrer Toxizität angestrebt wird.

In den letzten Jahren sind deshalb insbesondere **ionische Flüssigkeiten** (ILs) mit ihrer geringen Flüchtigkeit in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. In ^{7, 8} wurde z.B. Hexyl-Methyl-Imidazoliumiodid als Iodidquelle und als Lösungsmittel eingesetzt. Die bei

¹ M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer, M. Grätzel, Inorg. Chem. 38 (1999) 6298-6305

² A. Kay, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, J. Phys. Chem. 98 (1994) 952-959

³ S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, Adv. Mater. 18 (2006) 1202-1205

⁴ M. Grätzel; Progress in Photovoltaics: Research and Applications 8 (2000) 171-185

⁵ F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 10720

⁶ A. Hinsch, J.M. Kroon, R. Kern, R. Sastrawan, A. Meyer, I. Uhlendorf, Proc. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference Munich, 22-26 October 2001

⁷ P. Bonhôte, A.-P. Dias; N. Papageorgiou; K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Inorg. Chem.; 1996, 35, 1168

⁸ N. Papageorgiou, Y. Athanassow, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam, M. Grätzel; J. Electrochem. Soc. 143 (1996a) 3099-3108

Raumtemperatur flüssigen Salze besitzen allerdings eine gegenüber Acetonitril höhere Viskosität, was im Vergleich zu auf Nitrilen basierenden Elektrolyten momentan noch zu geringeren Effizienzen führt, welche durch verminderte Diffusionseigenschaften des Redox-Paares in höherviskosen Medien bedingt sind⁸. Bei Applikation von 2 verschiedenen Imidazoliumsalzen als Lösungsmittel bzw. Iodidquelle sind derzeit die besten in der Literatur beschriebenen Wirkungsgrade bei 7.4% (A: 0.158 cm²)⁹. Farbstoffsolarzellen mit **Polymer-Gelelektrolyten**, bei denen Flüssigelektrolyte physikalisch geliert werden, erreichen in¹⁰ mit PVDF-HFP (Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluoropropylen) als Gelator (bis 20 Ma.-%) und Acetonitril als Lösungsmittel 6.74% bzw. mit Propylencarbonat als Solvent 6.35% (bis 9 Ma.-% Gelator).

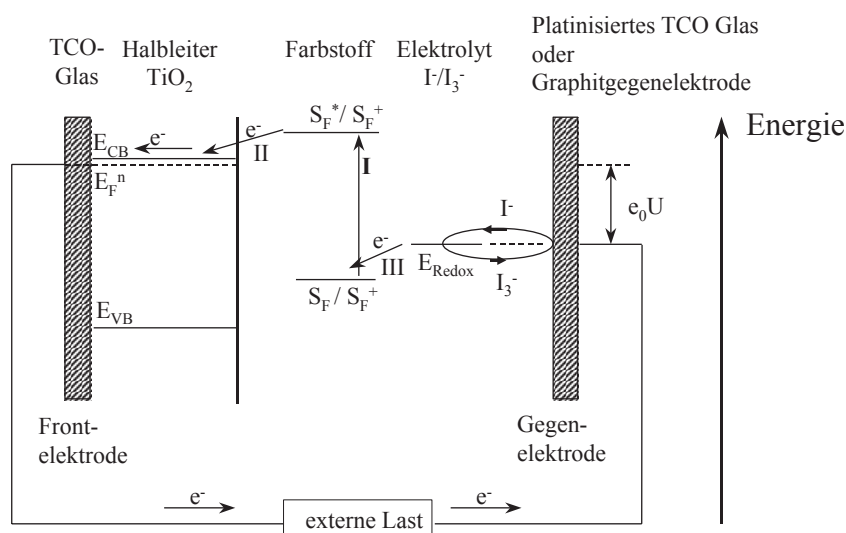


Abb.1 Funktionsweise der Farbstoffsolarzelle (FSZ): optischen Anregung des Farbstoffes (I), schnelle Elektroneninjektion in das Leitungsband des TiO₂ (II), Reduktion & damit Regeneration des Farbstoffes durch den Redoxelektrolyten (III) (alternativ mit einem organischen Lochleiter)

Bei Gelelektrolyten mit ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel (1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid) und PVDF-HFP als Gelator berichten Yanagida et al.¹¹ von 4.6% Wirkungsgrad und bei Verwendung von 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumdicyanamid mit TiO₂-Nanopartikeln (P25) als Gelierungsmittel von 6.4%. Alternativ zur physikalischen Gelbildung wurde die chemische Fixierung von Imidazoliumiodid-haltigen Elektrolyten durch Vernetzung von Polyvinylpyridin mit polyfunktionellen Halogeniden beschrieben¹².

Durch die Verwendung von niedermolekularen, löslichen **organischen Lochtransportern** oder von organischen konjugierten **Lochleiterpolymeren** als Festelektrolyte werden sogenannte **solid-state Farbstoffsolarzellen** realisiert. Bei diesem Konzept geschieht der Ladungstransport nicht durch gleichzeitigen Teilchentransport (Ionendiffusion), sondern ausschließlich über Hoppingprozesse via die konjugierten Bindungen des Polymers.

Bewährt bei den niedermolekularen organischen Lochleitern hat sich insbesondere 2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (spiro-MeOTAD, durch Spin-coating applizierbar), was mit sensibilisiertem TiO₂ auf FTO-Glas bisher zu Effizienzen von

⁹ P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J.-E. Moser, J. Teuscher, W. Kantelechner, J. Mezger, E.V. Stoyanov, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel; J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 6850-6856

¹⁰ K.-M. Lee, V. Suryanarayanan, K.-C. Ho, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 207 (2009) 224-230

¹¹ S. Yanagida, M. Watanabe, H. Matsui, K. Okada, H. Usui, T. Ezure, N. Tanabe; Fujikura Technical Reviews (2005) 59-65

¹² S. Mikoshiba, H. Sumino, M. Yonetsu, S. Hayase; Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow May 2000, p.47

4.03%¹³, 4.2%¹⁴ (mit Indolinfarbstoff D149), 4.4%¹⁵ bzw. bis zu 5.1%¹⁶ (Farbstoff K68, gemessen unter AM1.5 mit 126 mW/cm²) geführt hat.

Bei den **Lochleiterpolymeren** finden bevorzugt Anwendung Poly(3-hexylthiophen) (P3HT), PEDOT:PSS (Polyethylenedioxythiophen dotiert mit Polystyrensulphonsäure, z. T. auch mit anderen Gegenionen)¹⁷, Triarylaminpolymere¹⁸ oder Polypyrrol. Auf mit NIR Squaraine Farbstoff und P3HT (beide fungieren als Absorber) belegten TiO₂-Nanotubes wurde in Kombination mit PEDOT:PSS 3.8%¹⁹ realisiert. Kim et al.²⁰ berichten 2.6% in Zellen mit in situ elektrochemisch erzeugten PEDOT auf TiO₂/ Farbstoff Z907 beidseitig zwischen FTO-Glas; mit analoger Konfiguration werden in²¹ unter Variation der PEDOT-Anionen 2.85% realisiert. Rutheniumfarbstoff-sensibilisiertes TiO₂ auf ITO-Glas lieferte mit Poly(3-octylthiophen) (P3OT) als Lochleiter 1.3% Zellen²².

Aufgrund seiner Halbleitereigenschaften wie Bandlücke und Positionen von Leitungs- und Valenzband stellt **ZnO eine Alternative zu TiO₂ in Farbstoffsolarzellen** dar. Entwicklungen mit vakuumfrei abgeschiedenem ZnO basieren auf einer sehr variabel einstellbaren chemischen Abscheidung von ZnO aus wässrigen Lösungen²³, die zielgerichtet auch durch elektrochemisch getriebene Überschreitung des Löslichkeitsprodukts direkt an der zu beschichtenden leitfähigen Elektrode erfolgen kann^{24,26}. Diese Abscheidung konnte in den letzten Jahren auch unter Beteiligung des IAP-Gießens^{27, 28, 29} an die Notwendigkeiten für die Verwendung als farbstoffsensibilisierte Elektroden so weit entwickelt werden, dass hoch kristalline und dennoch mit hoher innerer Oberfläche versehene Beschichtungen von ZnO entstehen, die als Elektroden in farbstoffsensibilisierten Zellen mit Flüssigelektrolyt externe Quantenausbeuten bis 80 %³⁰ und solare Wirkungsgrade von derzeit 5.56% (Farbstoff D149) erreichen³¹.

Da die **elektrochemische Abscheidung von porösen ZnO-Schichten** als vakuumfreier Niedertemperaturprozess ohne den beim TiO₂ üblichen Sinterschritt auskommt, erschien dies ein aussichtsreicher Ansatz zur Realisierung der im Projekt geplanten textilbasierten Farbstoffsolarzellen.

In der Literatur sind nur ganz wenige Titandioxid-basierte Konzepte zur Umsetzung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen auf flexiblen **faserartigen Trägermaterialien** beschrieben. Diese Arbeiten verwenden massive Edelstahlfasern³² (Edelstahldraht/TiO₂

¹³ M. Grätzel, MRS Bulletin 30 (2005) 23-27¹³ S. Mikoshiba, H. Sumino, M. Yonetsu, S. Hayase; Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow May 2000, p.47

¹⁴ H. J. Snaith, A. Petrozza, S. Ito, H. Miura, M. Grätzel, Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 1810-1818

¹⁵ S.J. Moon, J.H. Yum, R. Humphry-Baker, K.M. Karlsson, D.P. Hagberg, T. Marinado, A. Hagfeldt, L. Sun, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 16816

¹⁶ H.-J. Snaith; A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R.-H. Friend, M. Gratzel, Nano Lett. 7 (2007) 3372–3376

¹⁷ S. Yanagida, Y. Yu, K. Manseki, Accounts of Chemical Research 42 (11) (2009) 1827-1838

¹⁸ C. S. Karthikeyan, M. Thelakkat, Inorganica Chimica Acta 361 (2008) 635–655

¹⁹ G. K. Mor, S. Kim, M. Paulose, O. K. Varghese, K. Shankar, J. Basham, C. A. Grimes, Nano Lett. Vol. 9 (No. 12) (2009) 4250-4257

²⁰ Y. Kim, Y.-E. Sung, J.-B. Xia, M. Lira-Cantu, N. Masaki, S. Yanagida, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 193 (2008) 77–80

²¹ J.-B. Xia, , N. Masaki, M. Lira-Cantu, Y. Kim, K. Jiang, S. Yanagida, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 1258-1263

²² E. Lancelle-Beltran, P. Prené, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, C. Sanchez, Adv. Mater. 18 (2006) 2579-2582

²³ C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer, and A. Waag, Physik Journal, 5 (2006) 33

²⁴ M. Izaki and T. Omi, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2439

²⁵ D. Lincot and S. Peulon, Adv. Mater. 8 (1996) 166

²⁶ D. Lincot and S. Peulon, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 864

²⁷ T. Loewenstein, A. Hastall, M. Mingebach, Y. Zimmermann, A. Neudeck, and D. Schlettwein, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 1844

²⁸ M. Rudolph, T. Loewenstein, E. Arndt, Y. Zimmermann, A. Neudeck, and D. Schlettwein, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 3313

²⁹ T. Loewenstein, M. Rudolph , M. Mingebach , K. Strauch, Y. Zimmermann, A. Neudeck, S. Sensfuss, D. Schlettwein, Chem. Phys. Chem. 11 (2010) 783-788

³⁰ T. Yoshida, M. Iwaya, D. Komatsu, T. Oekermann, K. Nonomura, D. Schlettwein, D. Wöhrle, H. Minoura, Chem. Commun. (2004) 400

³¹ T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, H. Yanagi, Adv. Funct. Mat. 19 (2009) 17

³² X. Fan, Z. Chu, F. Wang, C. Zhang, L. Chen, Y. Tang, and D. Zou, Adv. Mater., 20 (2008) 592

gesintert/N3, Flüssigelektrolyt, Pt-Draht als Gegenelektrode, beide Elektroden miteinander verdreht/ V_{OC} : 610 mV, I_{SC} : 0.06 mA, FF: 0.38)³³ (Edelstahldraht/TiO₂ gesintert/N3, CuI als Elektrolyt, Cu-Draht als Gegenelektrode, beide Elektroden miteinander verdreht/ V_{OC} : 304 mV, I_{SC} : 0.032 mA) oder Edelstahlgewebe³⁴ (Edlestahlgewebe/TiO₂ gesintert/N3, Flüssigelektrolyt, Pt-Folie als Gegenelektrode/ V_{OC} : 650 mV, I_{SC} : 4.5 mA/cm² $\eta_{AM1.5}$: 1.49%) bzw. Titanfasern^{35,36} (Titandraht/TiO₂ gesintert/Z907, ionische Flüssigkeit als Elektrolyt, Pt als Gegenelektrode, beide Elektroden sind in ein Glasrohr geschoben), da das Titandioxid in einem Hochtemperaturschritt gesintert werden muss und dieser Prozess mit Textilien nicht verträglich ist.

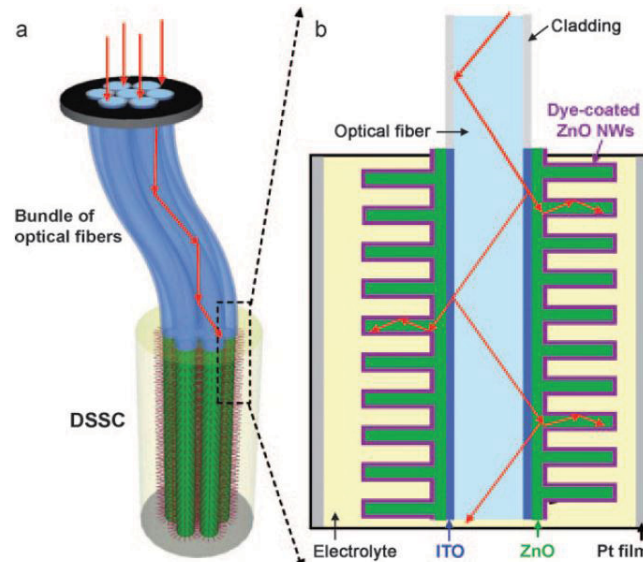


Abb.2 Prinzip einer dreidimensionalen Farbstoffsolarzelle mit ZnO-Nanowire aufgebracht auf einer optischen Faser, die zur fokussierten Lichteinkopplung dient³⁷

Es gibt wenige Arbeiten zu farbstoffsensibilisierten Solarzellen auf der Basis von **ZnO (statt TiO₂)**, die flexible **Fasern als Träger** verwenden³⁷.

Dieses Konzept ist jedoch grundsätzlich verschieden von dem im Projekt bearbeiteten, da das ZnO auf leitfähig (mit ITO) beschichteten Lichtleitern durch Sputtern abgeschieden wird (Lichtleitfaser/ ITO/ ZnO/ N719, Flüssigelektrolyt, Nanowire nasschemisch erzeugt). Die Gegenelektrode (auf Glas gedampft Pt) wird auf diese Faser aufgebracht, so dass nur das in die Faser eingekoppelte Licht einen Photostrom generieren kann (mit rechteckiger optischer Faser und parallel zur Faser eingekoppeltem Licht: V_{OC} : 559 mV, I_{SC} : 9.5 mA/cm², FF: 0.623, $\eta_{AM1.5}$: 3.3%, Abb.2). Diese Zellen benötigen also auf einen Punkt fokussiertes Licht, um effizient arbeiten zu können und treten daher nicht mit den flächig solaraktiven Fasern dieses Antrags in Konkurrenz.

Lee et al.³⁸ beschreiben eine **faserartige organische Polymersolarzelle** auf Edelstahldraht bestehend aus der photoaktiven Elektrode auf die nacheinander durch vertikale Tauchbeschichtung TiO_x als Elektronentransportschicht (keine Nanowire, mehrfaches Dipcoating von Tetra(n-butyl)titannat + Sintern bei 90-100°C), P3HT:PCBM als photoaktive Kompositschicht sowie hochleitfähiges PEDOT:PSS als Lochtransportschicht aufgebracht wurden. Diese ist umwunden (alle 1.25 cm) von einer zweiten Ableitelektrode bestehend aus einem mit einer Silberpaste beschichtetem Edelstahldraht. Beide faserartigen Elektroden sind umhüllt von UV-härtbarem Epoxid (Brechungsindex 1.49), wobei die unerwartet hohen

³³ X. Fan, Z. Chu, L. Chen, C. Zhang, F. Wang, Y. Tang, J. Sun, D. Zou, Appl. Phys. Lett. 92 (2009) 113510

³⁴ X. Fan, F. Wang, Z. Chu, L. Chen, C. Zhang, and D. Zou, Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 073501

³⁵ J. Ramier, N. Da Costa, C. J. G. Plummer, Y. Leterrier, J.-A.E. Manson, B. Eckert, R. Gaudiana, Thin Solid Films 516 (2008) 1913-1919

³⁶ J. Ramier, C. J. G. Plummer, Y. Leterrier, J.-A.E. Manson, B. Eckert, R. Gaudiana, Renewable Energy, 33 (2008) 314

³⁷ B. Weintraub, Y. Wie, and Z.L. Wang, Angew. Chem., 121 (2009) 9143

³⁸ M. R. Lee, R. D. Eckert, K. Forberich, G. Dennler, C. J. Brabec, R. A. Gaudiana, Science 324 (2009) 232-235

Effizienzen mit der Gesamtoptik des Doppelwire-Systems (Linseneffekt, Reflektionen von der Ag-Gegenelektrode) in Verbindung gebracht werden (Abb.3). Die durchschnittliche Zelleffizienz beträgt $\eta_{AM1.5}$: 2.99%, wenn die Gegenelektrode bezogen auf den Lichteinfall komplett hinter der Solarelektrode liegt (keine Abschattung) werden 3.87% erreicht (V_{OC} : 607 mV, I_{SC} : 11.9 mA/cm², FF: 0.538, $\eta_{AM1.5}$: 3.87%).

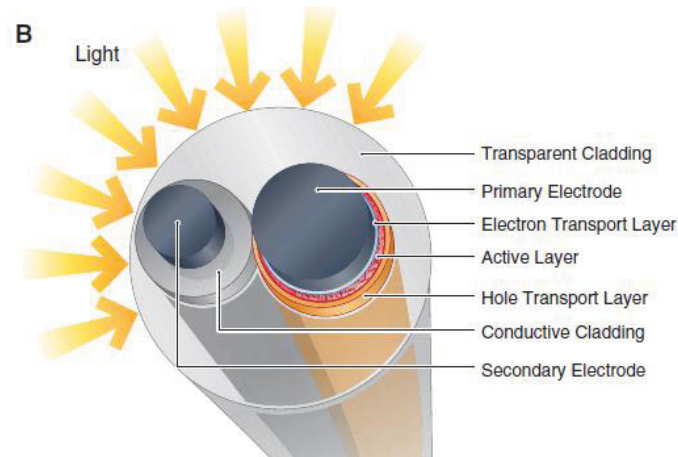


Abb.3 Aufbau einer faserartigen Polymersolarzelle bestehend aus einer auf Edelstahl aufgetragenen Solarelektrode (TiO_x/ P3HT:PCBM/ PEDOT:PSS) umwickelt mit einem Ag-beschichteten Edelstahldraht gemeinsam eingebettet in eine Epoxidharzhülle³⁸

Weiterhin berichten O'Connor et al.³⁹ über eine **faserartige organische Solarzelle** (Kupferphthalocyanin/ C₆₀-Fulleren) mit einem thermisch aufgedampften sehr aufwendigen Multischichtaufbau auf polyimidbeschichteter Glasfaser und semitransparenter metallischer äußerer Kathode (V_{OC} : 390 mV, I_{SC} : 2.85 mA/cm², FF: 0.47, $\eta_{AM1.5}$: 0.50%).

Damit berührten die zitierten Arbeiten zu faserförmigen Solarzellen nicht die im Antrag beschriebene Lösung einer textilbasierten Farbstoffsolarzelle mit elektrochemisch abgeschiedenen porösem Zinkoxid auf textilverarbeitbaren Polyamidfasern (ohne ZnO-Sinterschritt) kombiniert mit einem Gelelektrolyt oder organischem Festelektrolyt.

Für die Literaturrecherchen während der Projektlaufzeit wurden im Wesentlichen die Wissensdatenbank Textile Technology („Textination“), die Datenbanken von Chemical Abstracts sowie die Internet-Patentdatenbanken Espacenet und Depatisnet genutzt.

Die Recherchen im Projektverlauf ergaben eine Reihe von Publikationen (s. unter Punkt 2.3), die sich mit Farbstoffsolarzellen auf draht- bzw. faserartigen Substraten befassen, welche jedoch keine Lösungen für die angestrebten Projektarbeiten lieferten.

1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projektkonsortium setzte sich aus zwei außeruniversitären Instituten (TITK Rudolstadt, TITV Greiz) und zwei Universitätsgruppen (IAP Gießen, MVT Clausthal-Zellerfeld) zusammen. Projektbegleitend gab es einen Industriebeirat, der in die Verbundtreffen regelmäßig involviert war sowie wertvolle Hinweise unter dem Aspekt der Anwendungsnähe und einer potentiellen industriellen Verwertung gab.

IAP Gießen:	Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen
TITV Greiz:	Textilforschungsinstitut Thüringen-Vogtland e.V., Greiz
MVT Clausthal:	Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, TU Clausthal-Zellerfeld
TITK Rudolstadt:	Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V., Rudolstadt

³⁹ B. O'Connor, K. P. Pipe, M. Shtein, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 193306

Mit den Verbundpartnern gab es eine intensive Zusammenarbeit entsprechend des Vernetzungsschemas, die Koordination lag beim IAP Gießen.

Inhaltlicher Schwerpunkt des **IAP Gießen** war die elektrochemische Abscheidung, Konditionierung & Sensibilisierung des ZnO auf den neuen Substraten (vom TITV bzw. vom MVT) zu etablieren und an neue Kontaktphasen (Organische Lochleiter, Lochleiterpolymere) anzupassen inklusive photoelektrochemischer Charakterisierung der solaraktiven Fäden sowie zeit- und frequenz aufgelöster kinetischer Untersuchungen. Außerdem wurden glasbasierte Referenzsubstrate ans TITK geliefert.

Das **TITV Greiz** brachte sein Know-How zu galvanisch metallisierten Fadenmaterialien (Polyamid/ Silber - ELITEX®) als Ausgangsbasis für die textilen Solar- und Gegenelektroden und daraus zu entwickelnde diverse textile Zellstrukturen ein. Weiterhin war die dortige bereits für die Beschichtung mit ZnO etablierte Pilotanlage an die Notwendigkeiten der neuen Substratelektroden anzupassen inklusive adaptierter Prozessführung. Aufgabengebiet waren ebenso geeignete Gegenelektroden durch Abscheidung von Edelmetallen zu realisieren. Die Fäden & Gewebe wurden an das IAP bzw. TITK geliefert und dort zu solaraktiven Substraten weiter prozessiert.

Die wichtigste Aufgabe des **Partners MVT** lag darin, für Konzept B korrosionsstabile passivierte Ventilmetallschichten auf textilen Substraten herzustellen. Dazu mussten für Metallelektroden etablierte Prozesse der Abscheidung von Ventilmetallen aus ionischen Flüssigkeiten auf textile Substratelektroden übertragen werden.

Das **TITK** erarbeitete Rezepturen & Verfahren, um die von TITV und IAP erhaltenen solaraktiven Fäden, Gimpen & Gewebe mit sensibilisiertem ZnO homogen mit Iodid/Triiodid-freien Lochleiter-basierten Festelektrolyten bzw. den Iodid/Triiodid-haltigen hochviskosen Gelelektrolyten zu beschichten (einschließlich Optimierungen auf glasbasierten Referenzproben). Dazu gehörten Material- & Schichtcharakterisierungen wie z. B. zahlreiche rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen. Im Focus lag auf den von den Partnern erhaltenen Labormustern halbtexile & textile Farbstoffsolarzellen zu prozessieren und diese mittels eines AM1.5 Solarsimulators auf ihre photovoltaische Charakteristik sowie ihre Stabilität zu untersuchen. Dabei waren Kontaktierungslösungen zu finden, abschließend wurde ein voll-textiles Solargewebe bzw. ein Demonstratormodul bestehend aus 10 in Reihe geschalteten Faden-Faden-Solarzellen realisiert.

2. Eingehende Darstellung

2.1. Erzielte Ergebnisse im Einzelnen

2.1.1. Materialcharakterisierungen (AP C3.3, C5.3)

Von der Elektrolytseite waren im Arbeitsbereich bzw. Zellkonzept A zwecks Vermeidung von Korrosionen auf den versilberten Polyamidfaden-Substraten (vom Partner TITV Greiz) statt redoxhaltiger Gelelektrolyte Iodid/Triiodid-freie Festelektrolyte auf Basis von organischen Lochleitern angedacht (s. 1.1 Aufgabenstellung).

Für die Auswahl geeigneter Materialkombinationen (Absorberfarbstoff, Lochtransporter, Elektroden) entsprechend der dafür angedachten Zellkonfigurationen (s. Abb.10) mussten die HOMO/LUMO-Bandlagen der organischen Materialien bestimmt werden. Dafür wurde Cyclovoltammetrie eingesetzt, die Redoxpotentiale wurden in einer Dreielektrodenanordnung (Arbeitselektrode: Pt, Gegenelektrode: Pt, Referenzelektrode: Ag/AgCl) mit einem Potentiostat Solartron 1285 bestimmt.

Die Messung der Lochleiterpolymere P3HT (2 Anbieter: Rieke Metals 4002, Plextronics Plexcore OS 2100), MDMO-PPV, des Triarylaminpolymers PBP-TPA, des Polyfluorens PFN-OH sowie der niedermolekularen Spiroverbindung spiro-MeOTAD erfolgte im Film

(Leitelektrolyt: 0.1m Et₄NBF₄ in CH₃CN, Sweepgeschwindigkeit: 10-15 mV/s, externer Standard: Fc/Fc⁺).

Tab.1 Cyclovoltammetriedaten, HOMO/ LUMO Lagen, E_g^{CV} und E_g^{opt} von P3HT, spiro-MeOTAD, PBP-TPA, MDMO-PPV, PFN-OH (potentielle Lochtransporter, gemessen im Film) sowie den Absorberfarbstoffen D149 und DN285 (gemessen in Lösung)

Material	E _p ^{ox} vs. Ag/AgCl	E _{onset} ^{ox} vs. Ag/AgCl	HOMO [eV]	E _p ^{red} vs. Ag/AgCl	E _{onset} ^{red} vs. Ag/AgCl	LUMO [eV]	E _g ^{CV} [eV]	E _g ^{opt} [eV]
P3HT (Rieke 4002)	+0.85 V	+0.66 V	-4.95	-1.16 V	-0.87 V	-3.42 -3.04 ^a	1.53	1.91
P3HT (OS2100)	+0.79 V	+0.66 V	-4.95	-1.16 V	-0.72 V	-3.57 -3.04 ^a	1.38	1.91
MeOTAD ^d	+0.73 V	+0.66 V	-4.95			-2.01 ^a		2.94
PBP-TPA	+1.09 V	+0.86 V	-5.15			-2.21 ^a		2.94
MDMO-PPV	+1.22 V	+0.93 V	-5.31	-1.72 V	-1.55 V	-2.83 -3.19 ^a	2.48	2.12
PFN-OH	+1.33 V	+1.13 V	-5.42	-1.80 V	-1.58 V	-2.71 -2.54 ^a	2.71	2.88
D149 ^{b, e}	+0.96 V	+0.92 V	-5.17	-1.24 V	-1.19 V	-3.06 -3.14 ^a	2.11	2.03
DN285 ^c	+0.92 V	+0.85 V	-5.15	-0.97 V	-0.83 V	-3.47 -3.07 ^a	1.65	2.08

$$E^{\text{HOMO/LUMO}} = [-(E_{\text{onset}}^{\text{vs. Ag/AgCl}} - E_{\text{onset}}^{\text{(Fc/Fc}^+ \text{ vs. Ag/AgCl)}})] - 4,8 \text{ eV}$$

^a LUMO: HOMO + E_g^{opt}, ^b Messung in Lösung (CH₂Cl₂), ^c Messung in Lösung (CH₃CN)

^d Datenblatt Merck: HOMO -4.9 eV, LUMO -1.9 eV

^e Literatur⁴⁰: HOMO -4.9 eV, LUMO -2.9 eV

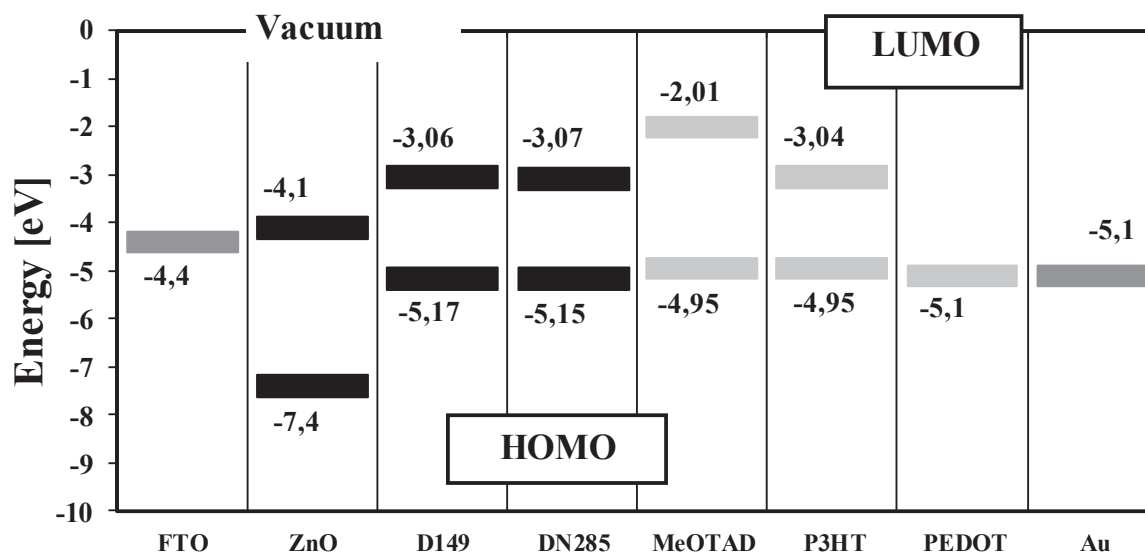


Abb.4 Banddiagramm für eine Farbstoffsolarzelle mit organischen Lochleitern als Festelektrolyt wie spiro-MeOTAD (niedermolekular) oder P3HT/PEDOT (konjugierte Polymere) in Kombination mit Farbstoff-sensibilisierten (D149 oder DN285) ZnO-Schichten sowie den klassischen Elektrodenmaterialien FTO (Fluor-dotiertes Zinnoxid auf Glas) und Gold

⁴⁰ R. Jose, A. Kumar, V. Thavasi, S. Ramakrishna, Nanotechnology 19 (2008) 424004

Die Charakterisierung der beiden organischen Indolin-Absorberfarbstoffe D149 & DN285 erfolgte in Lösung (Leitelektrolyt: 0.1m Et₄NBF₄ in CH₂Cl₂ bzw. CH₃CN, Sweepgeschwindigkeit: 15 mV/s, externer Standard: Fc/Fc⁺). Aus den onset-Werten (Film) bzw. Halbstufenpotentialen (Lösung) wurden über die unter Tab.1 angegebene empirische Gleichung die HOMO/LUMO-Werte bestimmt. Abb.4 zeigt das resultierende Banddiagramm in Kombination mit den klassischen Elektrodenmaterialien FTO (Fluor-dotiertes Zinnoxid auf Glas) und Gold.

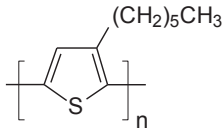
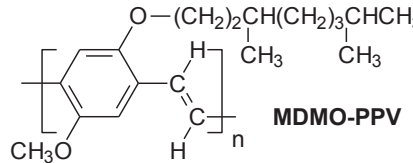
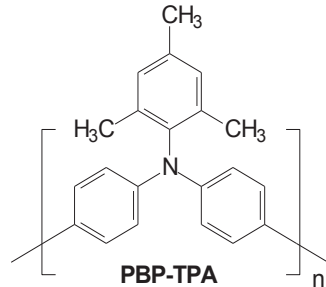
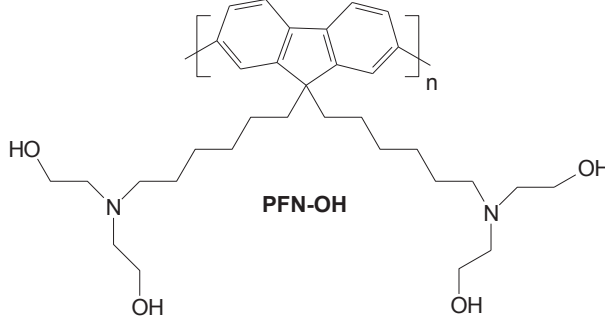
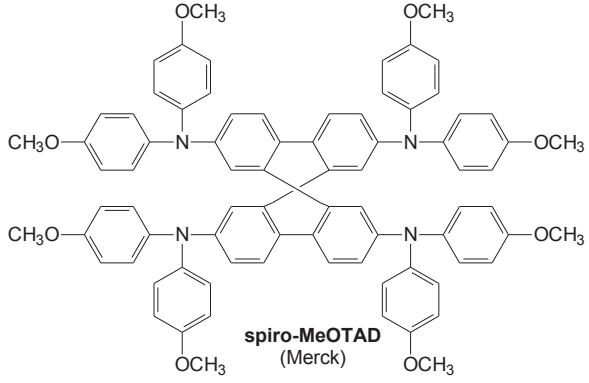
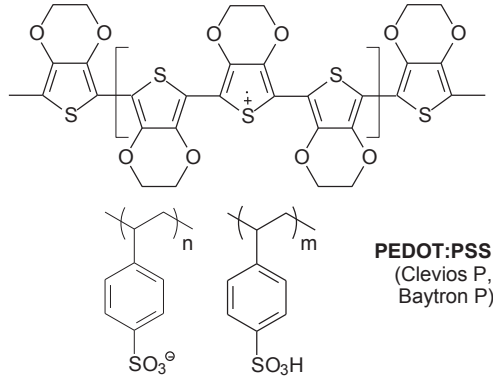
 <p>P3HT Poly(3-hexylthiophene) Rieke Metals 4002 Plexcore OS 2100</p>	 <p>MDMO-PPV Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (ADS, high molecular weight > 500 000)</p>
 <p>PBP-TPA (Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (PTAA Aldrich), Mn: 7000-10000, Mw/Mn:2-2.2</p>	 <p>PFN-OH Poly[9,9-bis(6'-(diethanolamino)hexyl)fluorene] (Synthon Wolfen)</p>
 <p>spiro-MeOTAD (Merck) 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene</p>	 <p>PEDOT:PSS (Clevios P, Baytron P) Poly(ethylenedioxythiophene)-Poly(styrene sulphonate)</p>

Abb.5 Chemische Struktur von potentiellen organischen Lochleitern angedacht als Iodid/Triiodid-freie Festelektrolyte für Zellkonzept A

Die zugehörigen chemischen Strukturen der untersuchten Lochleiter sind in Abb.5 dargestellt. Damit der Lochleiter die Regeneration des angeregten Farbstoffmoleküls realisieren kann, ist es zwingend notwendig, dass dessen HOMO energetisch höher liegt als das des Farbstoffes. Man sieht in Tab.1, dass von den untersuchten Materialien in Kombination mit den organischen Indolinfarbstoffen D149 & DN285 (Abb.6) P3HT (Poly(3-hexylthiophen) und spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluoren) diese Bedingung am besten erfüllen und PBP-TPA, MDMO-PPV und PFN-OH zunehmend schlechter.

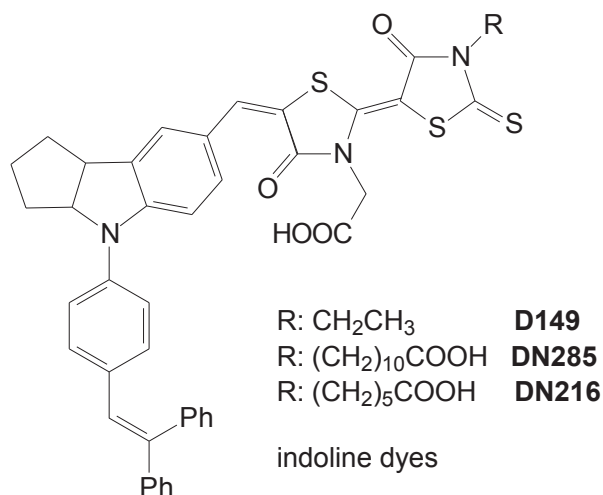


Abb.6 Chemische Struktur von organischen Indolinfarbstoffen eingesetzt als Lichtabsorber zur Sensibilisierung von nanokristallinen Zinkoxidschichten

Neben diesen elektronischen Bedingungen spielen bei der Materialauswahl der Lochleiter Löslichkeit und Filmbildung, Infiltrationsfähigkeit in die Nanoporen des ZnO, die Ladungsträgermobilitäten mit den letztlich resultierenden Ladungstransporteigenschaften sowie Absorptions- bzw. Transmissionsverhalten relativ zum Absorberfarbstoff je nach Zellkonfiguration eine Rolle.

In klassischen Farbstoffsolarzellen auf transparentem FTO-Glas erfolgt der Lichteinfall in die Zelle durch die transparente Substratunterseite und gelangt von dort in das Farbstoff-beladene TiO₂ (Abb.1). Dagegen ist dies im Falle einer textilen Zelle auf metallisierten (nicht-transparenten) Fadensubstraten mit sensibilisierter ZnO-Elektrode nicht möglich und muss deshalb ausschließlich von Seiten der Topelektrode realisiert werden. Das bedeutet, dass die über dem Lichtabsorber liegenden Schichten soweit transparent sein müssen, dass das Licht bis in den Absorber eindringen kann. D. h. der Lochtransporter muss kurzwelliger absorbieren als der Sensibilisatorfarbstoff oder komplementär, falls eine Funktion als Co-Absorber angestrebt und von den Bandlagen her möglich ist. Des Weiteren besteht die Notwendigkeit, sich spezielle textile Lösungen zur Realisierung einer Gegenelektrode zu überlegen, insbesondere wenn diese nicht-transparent, weil metallisch ist.

Abb.7 zeigt, dass es sich bei spiro-MeOTAD, PBP-TPA und PFN-OH um Wide-Gap Lochleiter mit einem optischen Bandgap von ca. 2.9 eV (Tab.1) handelt, die wenig mit der langwelligsten Absorptionsbande der Absorberfarbstoffe (Abb.8) überlagern. Bei P3HT und MDMO-PPV mit einem optischen Gap von 1.9 eV bzw. 2.1 eV (Tab.1) ist dagegen eine deutliche Überlagerung der langwelligsten Absorption der Lochleiter (Abb.7) mit der der Sensibilisatorfarbstoffe (Abb.8) zu erkennen, so dass bei Belichtung einer textilen Zelle von oben durch den Lochleiter hindurch nur ein Teil des Lichtes den Absorberfarbstoff erreichen würde. Abb.8 zeigt auch, dass sich die Übergangsmetall-freien organischen Indolin-farbstoffe D149 und DN285 (Abb.6) durch deutlich höhere Extinktionskoeffizienten auszeichnen als die sehr häufig auf TiO₂ verwendeten Absorber wie N719 oder N3 basierend auf cis-Bis(Isothiocyanato)bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylat)Ruthenium(II) -Komplexen.

D. h. aus Gründen der HOMO-Bandlagen, dem Absorptionsverhalten und den Extinktionskoeffizienten sowie weiteren vorab bzw. in den Abschnitten zum Zellaufbau (Kap.2.1.2/ 2.1.3) genannten Motivationen wurden im Projekt für Konzept A als Lochleiter bevorzugt spiro-MeOTAD und P3HT (Abb.5) kombiniert mit den Indolinfarbstoffen D149, DN285 oder DN216 (Abb.6) auf ZnO eingesetzt und untersucht.

Zu weiteren diversen Material- und Schichtcharakterisierungen wird im Detail auf die Zwischenberichte von 02/ 2011, 02/ 2012, 02/ 2013 verwiesen.

UV-VIS Absorption von 6 potentiellen Lochleitern im Film auf Quarzsubstraten (0,5%ig aus CB, ungetempert)

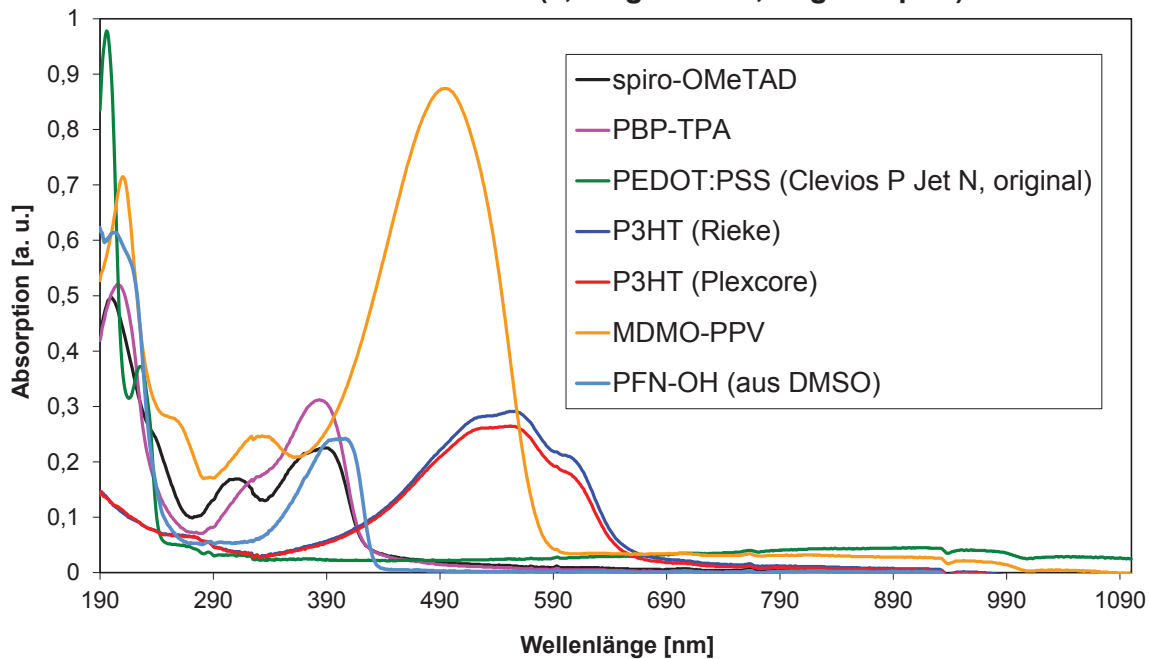


Abb.7 Absorptionsvergleich von 6 potentiellen organischen Lochleitern im Film präpariert aus Lösungen mittels Spincoating auf Quarzsubstraten

Extinktion typischer Absorberfarbstoffe für Farbstoffsolarzellen

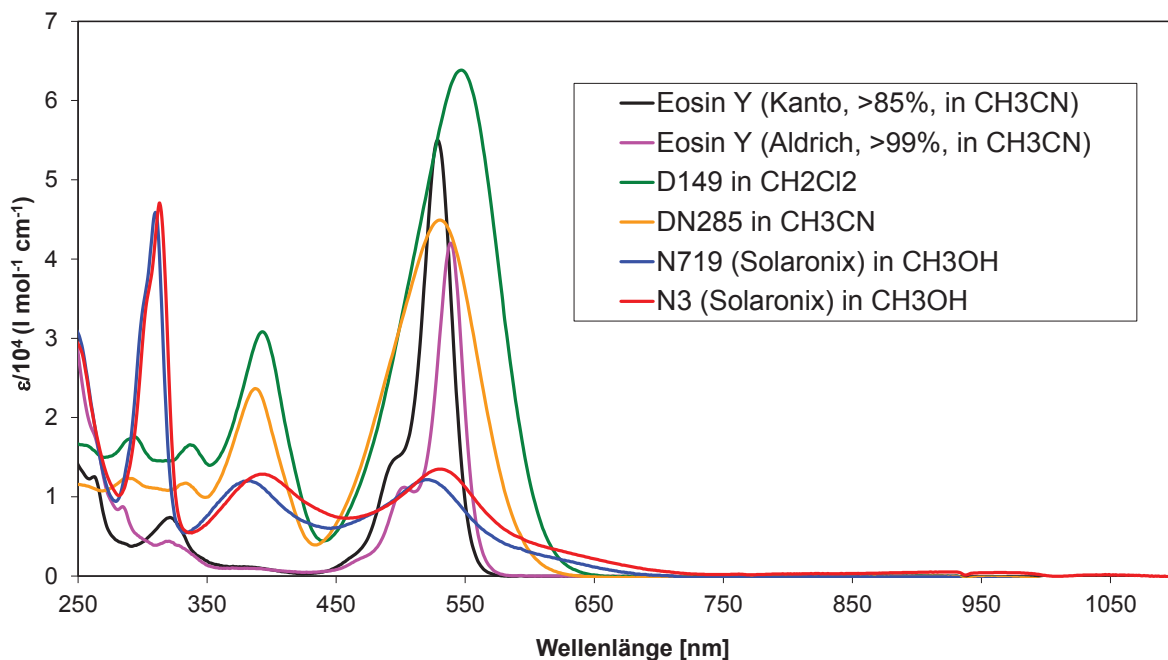


Abb.8 Absorption bzw. Extinktionsvergleich der auf TiO_2 häufig verwendeten Ruthenium(II) –Komplex-Farbstoffe N719 & N3 mit den Übergangsmetall-freien Indolinfarbstoffen D149 & DN285 sowie dem bei der im Projekt praktizierten elektrochemischen ZnO-Deposition als strukturdirigierenden Agenz verwendeten Eosinfarbstoff

2.1.2. Aufbau von Farbstoffsolarzellen auf planaren ZnO-Substraten mit organischen Lochleitern als Festelektrolyt (spiro-MeOTAD, P3HT/ Zellkonzept A) (AP A3.3, A5.3, C1.3, E2.3)

Wie eingangs bereits erwähnt waren im Projekt als textile Substrate die vom Projektpartner TITV Greiz stammenden versilberten Polyamidfäden (Elitex) für beide Elektrodenseiten vorgesehen. Da sich im Vorgängerprojekt TexSolar eine Unverträglichkeit zwischen den Iodid/Triiodid-haltigen Gelelektrolyten und dem bei ZnO-Fehlstellen freiliegendem Silber auf den Elitex/ZnO-Farbstoffelektroden herausgestellt hatte & zu massiven Korrosionen führte, war der neue Ansatz im Zellkonzept A, auf Festelektrolyte basierend auf organischen Lochleitern ohne das iodhaltige Redoxpaar (Triiodid insitu gebildet aus J_2 und Iodid) auszuweichen.

Für die Erprobung einer geeigneten Zellkonfiguration sowie für die Festelektrolytentwicklung war das Arbeiten auf glasbasierten Referenzelektroden notwendig. Die von uns dafür verwendeten FTO-Glas/ZnO/Dye-Solarelektroden wurden vom Projektpartner in Giessen geliefert. Die ZnO-Abscheidung erfolgte dort elektrochemisch ohne nachfolgenden Sinterschritt, so wie es auch auf den textilen Substraten realisiert werden sollte, auf denen keine Hochtemperaturprozesse möglich sind. Analog zu Farbstoffsolarzellen mit TiO_2 als Halbleiter besteht der ZnO-Film aus einer dicht gepackten Blocking Layer gefolgt von einer nanoporösen ZnO-Schicht. Beide wurden i. d. R. elektrolytisch aus wässriger $ZnCl_2$ -Lösung abgeschieden. Die Nanoporosität wurde nicht durch Sintern, sondern durch die Gegenwart eines strukturdirigierenden Agens (Eosin Y) erzeugt, das anschließend desorbiert und durch den eigentlichen Absorberfarbstoff ersetzt wird.

Der Einsatz von Lochleitern ist in der Literatur wiederholt beschrieben, allerdings auf FTO-Glassubstraten (statt textil) und i. d. R. mit TiO_2 (präpariert mittels Aerosol Spraypyrolyse bei $450^\circ C$ bzw. Siebdruck oder Rakeln gefolgt von Sintern bei $450 - 500^\circ C$) statt elektrochemisch abgeschiedenem ZnO. Das erforderliche Bandschema einer solchen Farbstoffsolarzelle ist in Abb.9 dargestellt.

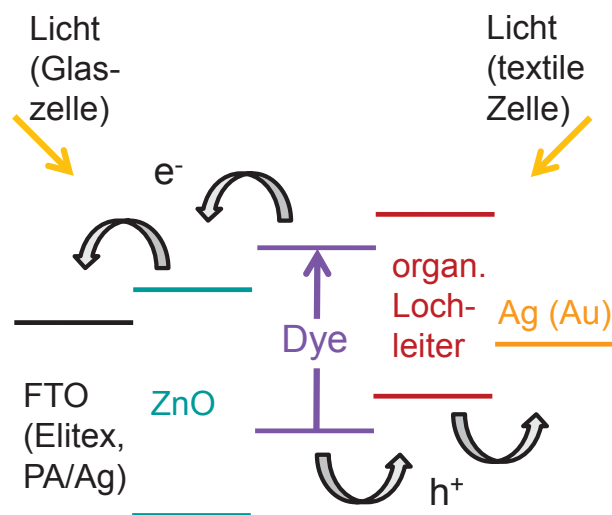


Abb.9 Bandschema einer Farbstoffsolarzelle mit Festelektrolyt: farbstoffsensibilisiertes ZnO kombiniert mit einem niedermolekularen organischen Widegap Lochtransporter (z. B. spiro-MeOTAD/ Abb.5) auf transparentem FTO-Glas (Lichteinfall von Substratunterseite, FTO: fluordotiertes Zinnoxid) bzw. metallisierten Fäden (Elitex: versilberte Polyamidfäden, Beleuchtung von Topelektroden-seite)

In der Literatur hat sich als niedermolekularer organischer Lochleiter 2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (spiro-MeOTAD, Abb.3) bewährt aufgrund seiner guten Lochbeweglichkeiten, seiner amorphen und thermischen Eigenschaften (Tg: $124^\circ C$), der Fähigkeit ins nanoporöse TiO_2 ausreichend infiltrieren zu können (besser als

Lochleiterpolymere) sowie der Prozessierbarkeit aus Lösungen via Spincoating. Zu Projektbeginn lieferte dieses Material auf FTO-Glas/TiO₂ Substraten die bis dato besten Zellwirkungsgrade mit Lochleitern (5.1%⁴¹), was inzwischen auf 7.2%⁴² gesteigert werden konnte. Die unter Punkt 2.1.1 dargestellten Materialcharakterisierungen zeigten die Eignung von spiro-MeOTAD in unserer angestrebten textilen Zellkonfiguration auf Elitex/ZnO (mit Beleuchtung von der Topelektrodenseite) sowohl aus Sicht der elektronischen Bandlagen (Abb.4) als auch der weitgehenden Transmission bzgl. der Hauptbande der Übergangsmetall-freien organischen Indolin-Absorberfarbstoffe D149 & DN285 (Abb.7/ 8, Strukturen s. Abb.6), mit denen die ZnO-Schichten bevorzugt sensibilisiert wurden.

Unter den im Projekt zur Verfügung stehenden Lochleiterpolymeren erhielt bei der Zellpräparation Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) insbesondere aus Sicht der Bandlagen den Vorzug (Tab.1, Abb.5). Außerdem wurde P3HT bis dato in der Literatur am erfolgreichsten unter den polymeren Festelektrolyten in Farbstoffsolarzellen verwendet (3.8%¹⁹ auf sensibilisierten TiO₂-Nanotubes auf FTO-Glas), hat sich als Standardabsorber in Donator-Akzeptor Polymersolarzellen vielfach bewährt, ist kommerziell verfügbar, zeigt sich im Vergleich zu beispielsweise Polyphenylenvinylenen (PPVs) als deutlich luftstabiler inklusive besserer Ladungsträgerbeweglichkeiten und guter Lösungsprozessierbarkeit.

Aufgrund der Literaturerfahrungen war der Einsatz von P3HT einerseits als lichtabsorbierendes Lochleiterpolymer ohne zusätzlichen Sensibilisator angedacht (Abb.10 links). In dem Fall kombiniert man in der Farbstoffsolarzelle dann üblicherweise mit einem die Lochinjektion verbessernden transparenten Lochleiter wie PEDOT:PSS in Verbindung mit einer Gold-Topelektrode, aufgrund weitgehend gut passender HOMO-Lagen von P3HT (5.0 - 5.2 eV) und PEDOT:PSS (5.0 - 5.2 eV) bzw. dazu günstiger Austrittsarbeit von Gold (5.1 eV).

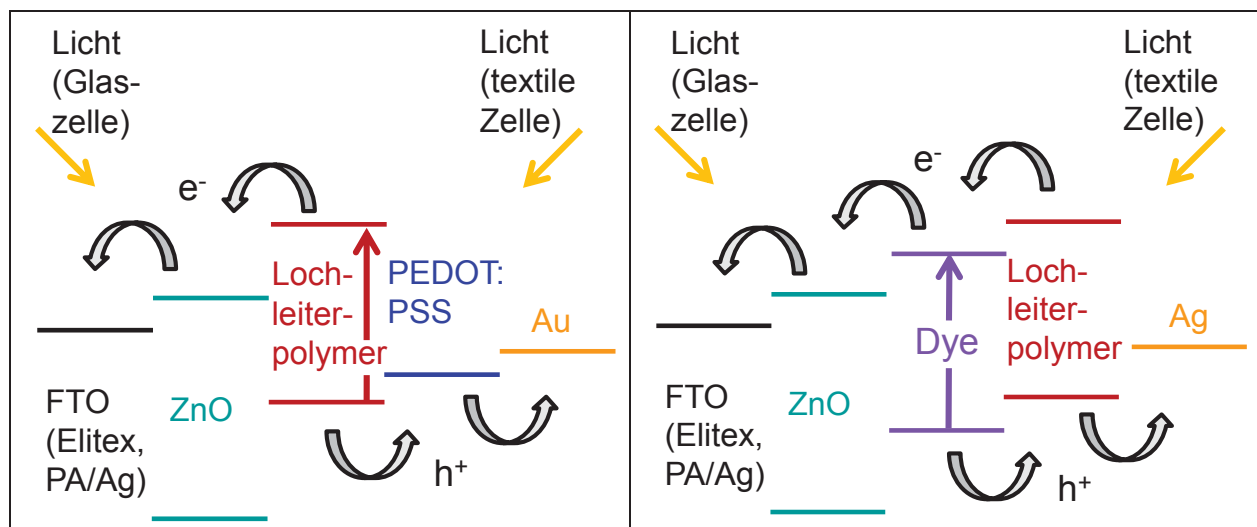


Abb.10 Bandschema einer Farbstoffsolarzelle mit Lochleiterpolymer (z. B. P3HT): dieses kann simultan als Lichtabsorber & Lochtransporter auf ZnO in Kombination mit PEDOT:PSS-Transportschichten fungieren (links) oder primär nur den Lochtransport übernehmen auf mit Farbstoff sensibilisiertem ZnO (rechts) jeweils unter Verwendung von FTO-Glassubstraten (Lichteinfall von Substratunterseite) bzw. auf metallisierten Fäden (Elitex: versilberte Polyamidfäden, Beleuchtung von Topelektrodenseite)

Bei PEDOT:PSS handelt es sich um Poly(3,4-ethyldioxythiophen)-Poly(styrenesulfonat), Handelsname ist Clevios P (früher Baytron P, Struktur s. Abb.5). Es wird je nach Anwendung in verschiedensten Modifikationen und Leitfähigkeiten als wässrige Suspension angeboten. Dabei ergibt sich hier (Abb.10 links) u. a. die Schwierigkeit ein hydrophiles Material auf eine hydrophobe Schicht zu bringen. Hersteller ist die Heraeus Clevios GmbH in Leverkusen. Die

⁴¹ H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend, M. Grätzel, Nano Lett., Vol. 7 No.11 (2007) 3372

⁴² J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.-L. Cevey-Ha, C. Yi, M. K. Nazeerudin and M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 18042

hochleitfähigen Modifikationen haben sich in Verbindung mit Metallgrids oder sehr dünnen Metallschichten (Ag, Au) inzwischen auch als potentiell geeignetes Material für kostengünstige transparente Elektroden in Organischen Solarzellen oder Organischen Leuchtdioden etabliert, so dass sie in unserem Konzept auch zur Flächenableitung auf textilen Elektroden in Betracht kamen.

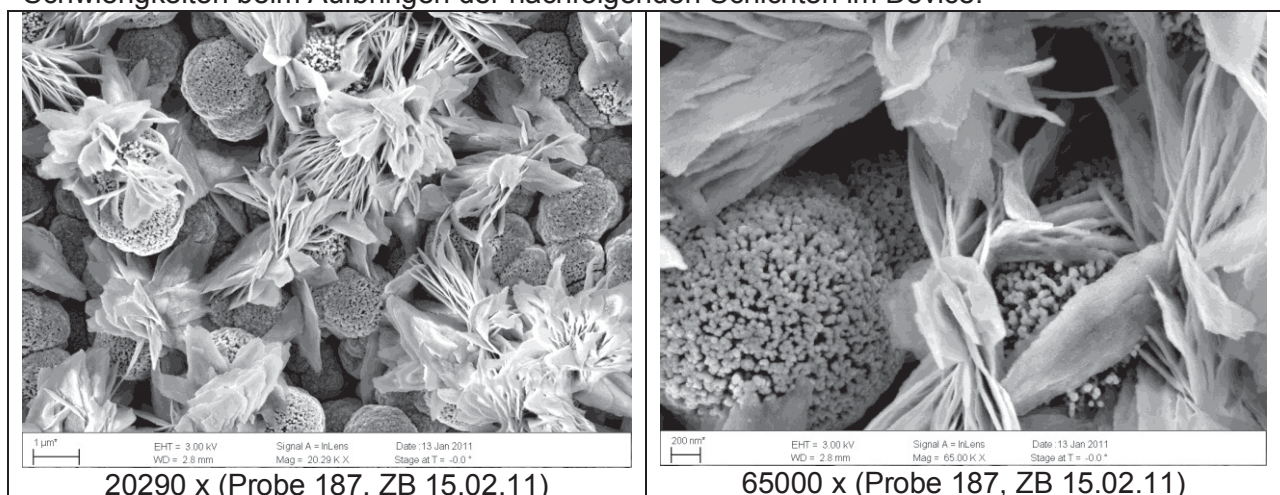
Andererseits erwies sich aber sowohl in der Literatur als auch in diesem Projekt als die letztlich erfolgreichere Zellkonfiguration, wenn für die Lichtabsorption das ZnO doch mit einem geeigneten Absorberfarbstoff mit hohem Extinktionskoeffizient beladen wird (in unserem Fall wieder die Indolin-Farbstoffe D149, DN 285 oder DN216, Struktur s. Abb.6) und P3HT primär nur zum Lochabtransport an die Anode beitragen muss. Dabei erzielten wir die besseren Ergebnisse bei Verzicht auf eine PEDOT:PSS Zwischenschicht und Einsatz von Silber statt Gold als Topelektrode (Abb.10 rechts).

Die Schichtbildung und Morphologie der Lochleiter spiro-MeOTAD und P3HT via Spincoating aus Chlorbenzen- oder o-Dichlorbenzen-Lösungen auf den vom IAP Gießen erhaltenen FTO-Glas/ZnO-Solarelektroden mit oder ohne Sensibilisator D149 wurde im Zwischenbericht 02/2011 (Punkt 1.1 & 1.2) beschrieben.

Eine Reihe von Versuchen zum Zellaufbau mit diesen Materialien auf den FTO-Glas/ZnO-Substraten ohne Farbstoff bzw. mit D149 sind umfänglich einschließlich zahlreicher REM-Aufnahmen im Zwischenbericht 02/ 2012 (Punkt 2) in der Konfiguration FTO-Glas/ D149/spiro-MeOTAD/ Au bzw. FTO-Glas/ P3HT/ PEDOT:PSS/ Au sowie im Zwischenbericht 02/ 2013 (Punkt 1) zunächst in den gleichen Zellkonfigurationen, dann mit der verbesserten Schichtfolge FTO-Glas/ D149/ spiro-MeOTAD/ Ag bzw. FTO-Glas/ D149/ P3HT/ Ag dargestellt. Die bis dahin erzielten Zelleffizienzen waren unbefriedigend ($\eta_{AM1.5}$: 0.06%, I_{sc} : 0.73 mA/cm², V_{oc} : 193 mV, FF: 0.46, hier konkret mit D149/spiro-MeOTAD/Au, A: 25 mm², Serie 6, Probe 02 ZB 15.02.13).

Die zunächst beobachteten Schwierigkeiten beim Zellaufbau mit Lochleiter-Festelektrolyt auf dem elektrochemisch präparierten ZnO können verschiedene Gründe haben (abgesehen davon, dass generell bei Farbstoffsolarzellen auf ZnO niedrigere Wirkungsgrade als auf TiO₂ realisiert werden⁴⁹).

Einerseits zeigten sich die am TITK mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) beobachteten Morphologien der in Giessen abgeschiedenen ZnO-Schichten auf den FTO-Gläsern relativ unterschiedlich. So wurden sowohl kugel- und blätterförmige Strukturen hoher Porösität (Abb.11 oben), als auch relativ glatte rissige ZnO-Filme ohne zusätzliche Ablagerungen (Abb.11 unten links), als auch noppenartige Oberflächen mit oder ohne Rissen (Abb.11 unten rechts) sowie ZnO-Filme mit unerwünscht großen aufgewachsenen ZnO-Agglomeraten in µm Dimensionen (ZB 15.02.12) gefunden. Letztere bereiten zwangsläufig Schwierigkeiten beim Aufbringen der nachfolgenden Schichten im Device.



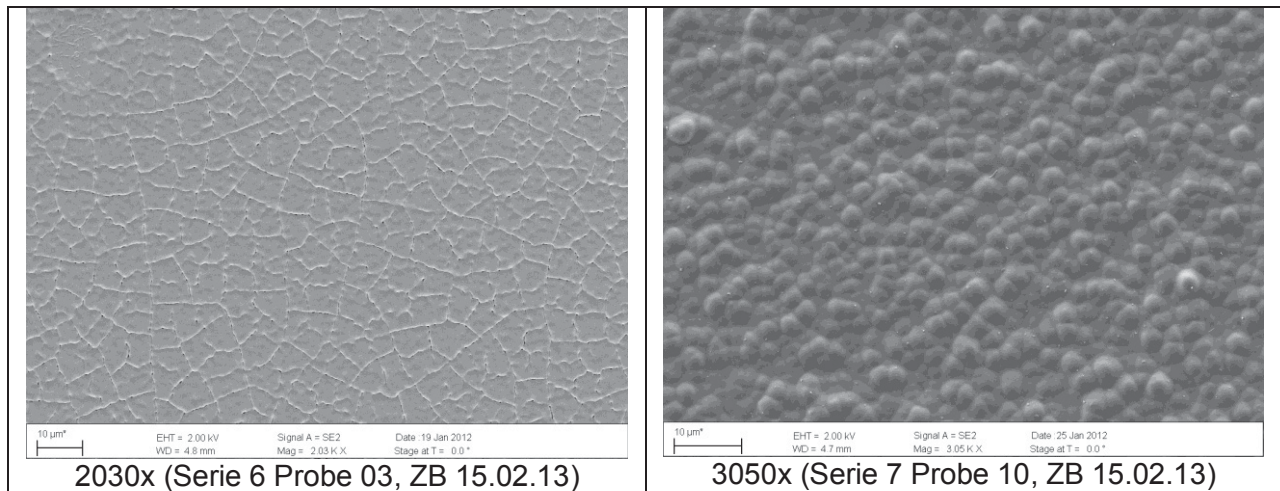


Abb.11 REM-Aufnahmen einer unbeschichteten FTO-Glas/ZnO Referenzprobe mit kugel- und blätterförmigen Strukturen hoher Porösität (oben, Probe 187) sowie REM-Draufsichten einer FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Au bzw. FTO-Glas/ZnO/P3HT/PEDOT:PSS/Au Farbstoffsolarzelle (zwischen den Zellen) mit glatter rissiger (unten links) bzw. noppenartiger ZnO-Oberflächenmorphologie (unten rechts)

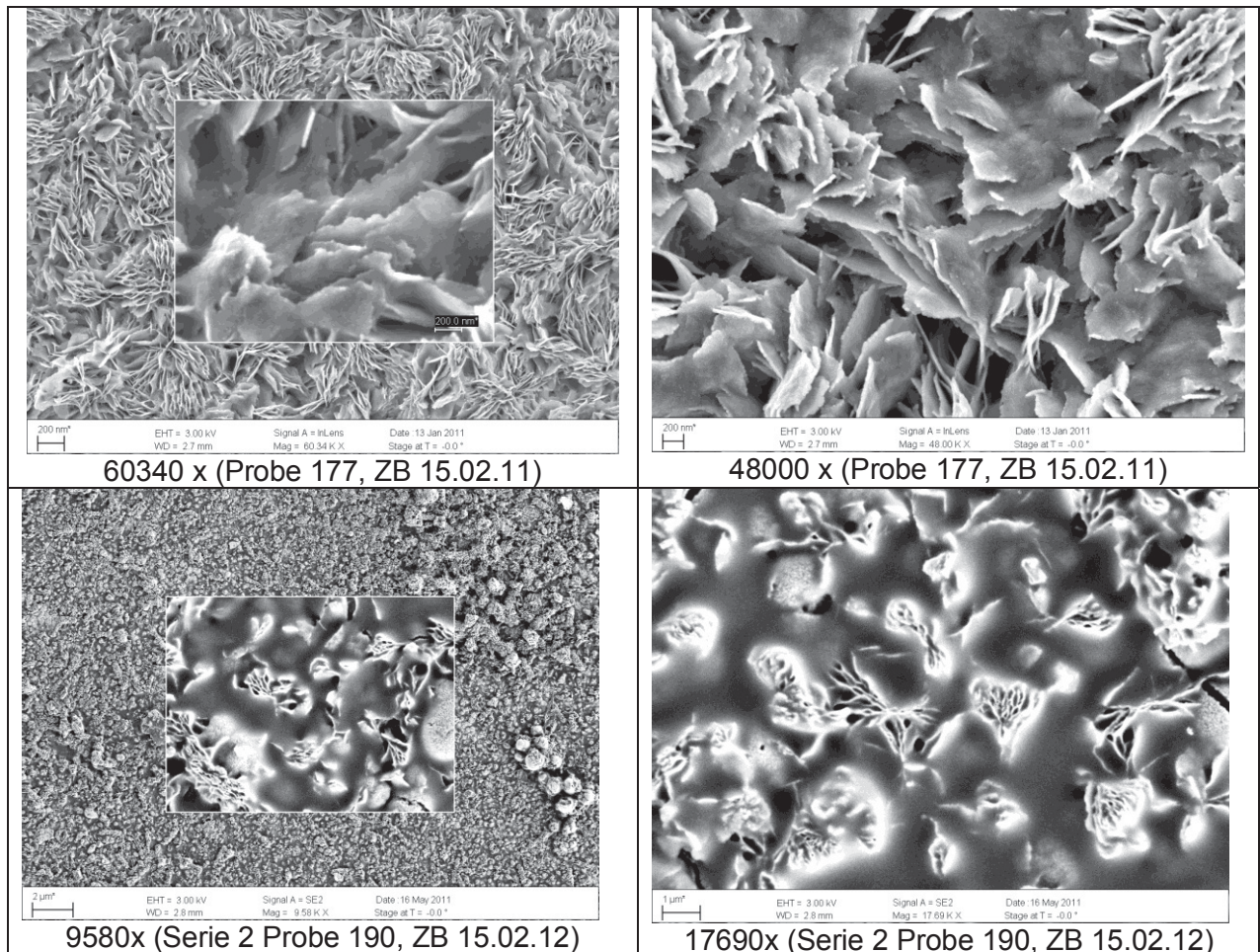


Abb.12 REM-Aufnahmen einer durch Spincoating mit Lochleiterpolymer (P3HT 1%ig CB, 20min bei 150°C) beschichteten FTO-Glas/ZnO Probe (oben, Probe 177) bzw. einer aufgeschleuderten niedermolekularen Lochleiterbeschichtung (spiro-MeOTAD 2%ig CB) auf die poröse ZnO/Dye D149-Solarelektrode (unten, Probe 190)

Abb.11/12 zeigen beispielhaft einige der genannten Morphologien ohne und mit Lochleiterbeschichtung präpariert via Spincoating.

Andererseits wurden in den verschiedenen ZnO-Morphologien immer wieder Proben mit Rissbildung beobachtet. Das wird insbesondere dann problematisch, wenn diese dafür sorgen, dass es zum Kontakt zwischen Lochleiter und FTO-Glas kommen kann, was verstärkte Rekombinationen am FTO/ZnO-Interface verursachen würde.

Dritter denkbarer Grund für die niedrigen Wirkungsgrade ist, dass sich bei der elektrochemischen Deposition des ZnO die optimalen Schichtdicken der kompakten ZnO Blocking Layer sowie der nanoporösen ZnO-Layer objektiv sehr viel schwieriger einstellen lassen als bei Spraypyrolyse bzw. gedruckten oder gerakelten TiO₂-Schichten. Die richtige Dimensionierung der ZnO (TiO₂) Dicke spielt insbesondere bei Farbstoffsolarzellen mit Lochleiter-basiertem Festelektrolyt eine entscheidende Rolle, da die Ladungsträgerbeweglichkeiten bei den Lochleitern viel geringer sind als bei den Gelelektrolyten mit Ionendiffusionstransport. (siehe auch im Projekt optimierte 4.7% Referenzzellen auf FTO-Glas/TiO₂ mit spiro-MeOTAD Festelektrolyt, Kap. 2.1.3). Deshalb müssen im Vergleich zu Zellen mit Flüssigelektrolyten (TiO₂: ca. 8 – 12 µm) die Schichtdicken des nanoporösen ZnO (TiO₂) deutlich geringer sein und vertragen auch weniger Toleranzabweichung. D. h. je niedriger die Diffusionslängen der Ladungsträger, umso dünner muss die ZnO- bzw. TiO₂-Schichtdicke gewählt werden. Das bedeutet natürlich immer einen Kompromiss zwischen Absorption und Ladungstransport eingehen zu müssen, denn auf einem dünneren nano-ZnO Film kann weniger Absorberfarbstoff adsorbiert werden. In der Literatur werden für TiO₂-Zellen mit spiro-MeOTAD für das nanoporöse TiO₂ wiederholt ca. 1.7 µm sowie für P3HT etwa 1 µm Schichtdicke angegeben. Die kompakte TiO₂ Layer beträgt dagegen in der Regel nur ca. 100 nm. Insbesondere eine 100 nm dünne, aber absolut dichte ZnO-Blockinglayer via der im Projekt realisierten elektrochemischen Deposition ist offensichtlich ein anspruchsvolles & nicht einfach zu realisierendes Problem.

Ein weiterer Grund ist, dass die organischen Lochleiter, insbesondere die Polymere schwieriger in die nanoporöse ZnO-Schicht eindringen können als Flüssig- oder Gelelektrolyte, weshalb die mit Lochleiter-Festelektrolyt bis heute realisierten Wirkungsgrade in der Mehrzahl niedriger sind.

Alle diese möglichen Ursachen tolerieren nach unserer Erfahrung organische Lochleiter deutlich schlechter als Iodid/Triiodid-haltige Gelelektrolyte.

Nachfolgend beispielhaft einige REM-Querschnittsaufnahmen von Lochleiterzellen auf FTO/ZnO-Glassubstraten erhalten vom Partner in Gießen mit AM1.5 Wirkungsgraden von max. 0.06% (Zellflächen 25 mm²).

Abb.13 zeigt eine FTO-Glas/ZnO/P3HT/PEDOT:PSS/Au Farbstoffsolarzelle, partiell mit vertikalen Rissen und nicht eindeutig zuzuordnender Grenze zwischen nanoporöser und kompakter ZnO-Schicht (Dicke nano-ZnO ~3.6 µm). Abb.14 demonstriert die Schichtzuordnung in einer FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Au Zelle mit homogener nanoporöser ZnO-Schicht von ~2.6 µm Dicke und weitgehend oben aufliegendem, 260 nm dicken aufgeschleuderten spiro-MeOTAD Film (auch hier partiell Rissbildung im ZnO erkennbar, keine klare Blocking Layer identifizierbar). In Abb.15 sieht man deutlich die gelungene Infiltration des spiro-MeOTADs in die nano-ZnO-Schicht (d_{ZnO} ~3.2 – 3.8 µm, teilweise Rissbildung) und Abb.16 enthält die zugehörige Aufnahme dieser Zelle im Materialkontrast (FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Au).

Aufgrund der definitiven Bedeutung einer dichten ZnO-Blocking-Layer im Device wurden im weiteren Verlauf beim Partner in Giessen Anstrengungen unternommen, bei der elektrochemischen ZnO-Abscheidung insbesondere die Funktionalität der kompakten ZnO-Schicht zu verbessern. Die REM-Querschnittsaufnahme (Abb.17) zeigt im Unterschied zu den vorherigen Serien (Abb.13-16) das Vorhandensein einer durchgehenden kompakten ZnO-Schicht zwischen FTO und nano-ZnO von ca. 1 µm.

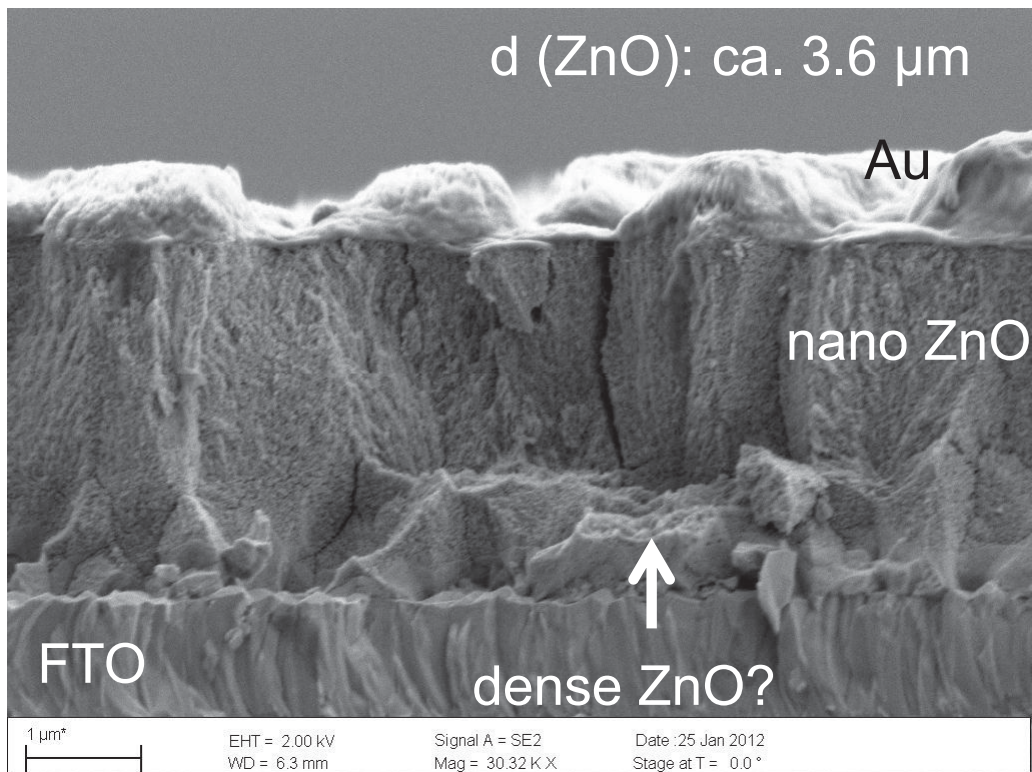


Abb.13 REM-Querschnitt einer FTO-Glas/ZnO/P3HT/PEDOT:PSS/Au Farbstoffsolarzelle mit noppenartiger ZnO-Oberflächentopographie (s. Abb.11 unten rechts) und nicht eindeutig zuzuordnender Grenze zwischen nanoporöser & kompakter ZnO-Schicht (30320x, Serie 7 Probe 10_3, s. ZB 15.02.13 Abb.10)

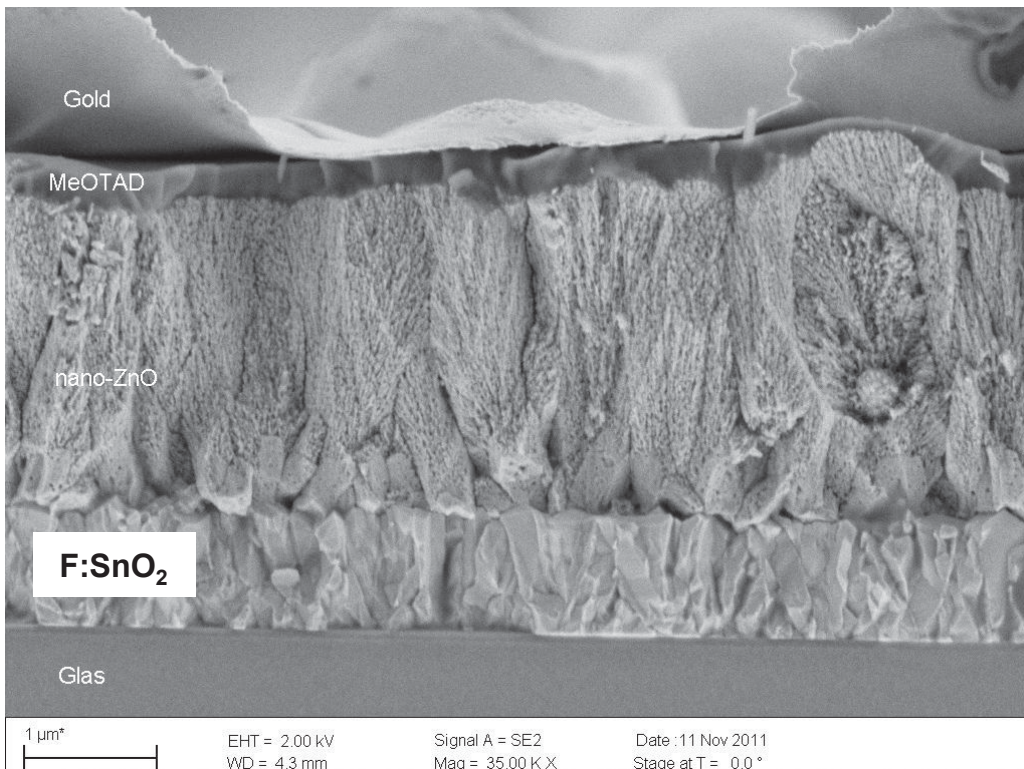


Abb.14 REM-Querschnitt einer FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Au Farbstoffsolarzelle mit Schichtzuordnung & homogenem nanoporösem ZnO-Film, gefundene Schichtdicken: FTO ~925 nm, ZnO ~2.6 µm, spiro-MeOTAD ~ 260 nm (35000x, Serie 3 Probe K10_3, s. ZB 15.02.12 Abb.12)

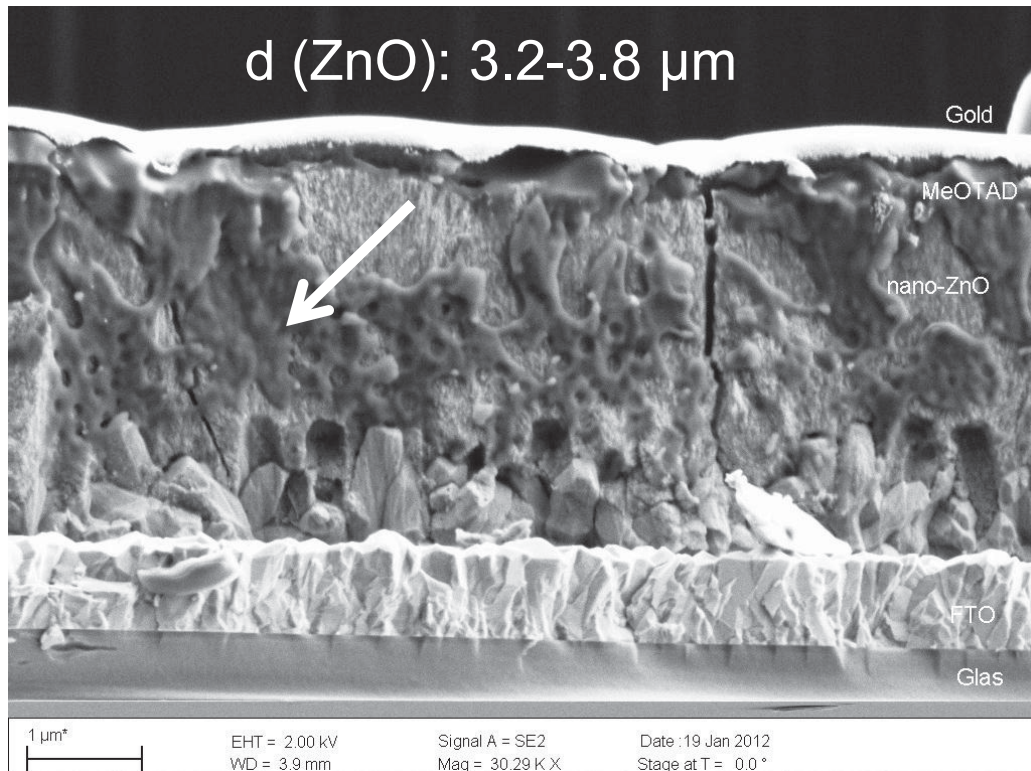


Abb.15 REM-Querschnitt einer FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Au Farbstoffsolarzelle mit Schichtzuordnung (rechts) und deutlich ins nanoporöse ZnO infiltriertem Lochleiter (MeOTAD) (30290x, Serie 6 Probe 02_3, s. ZB 15.02.13 Abb.5)

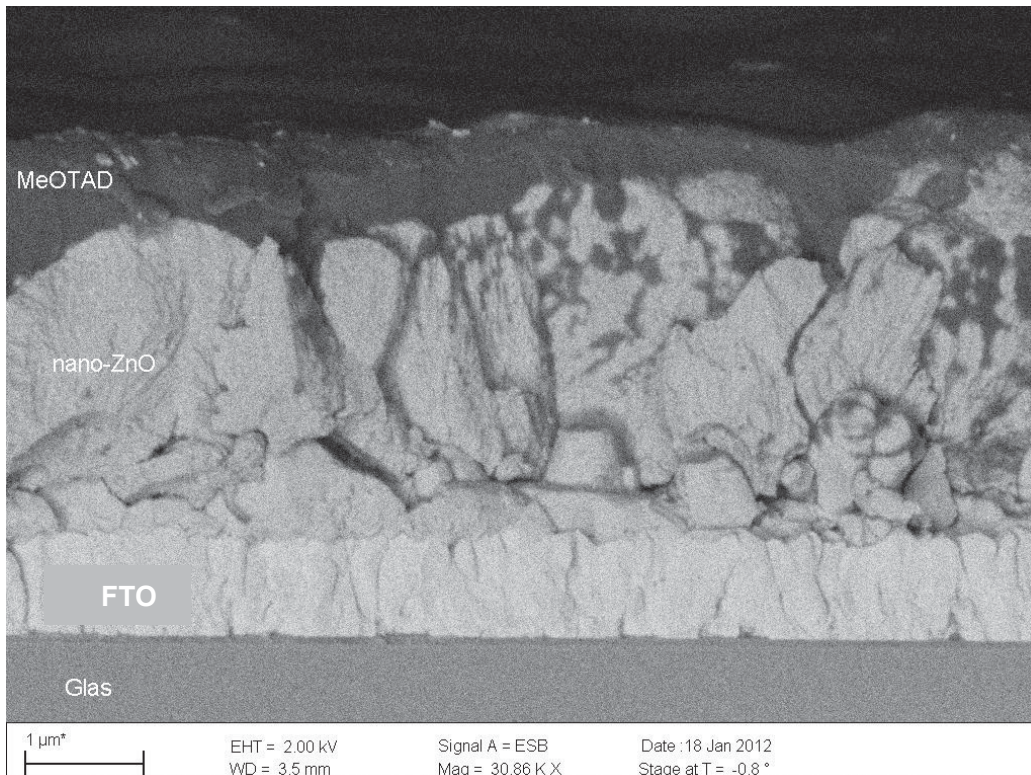


Abb.16 REM-Querschnitt einer FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Au Farbstoffsolarzelle mit Schichtzuordnung im Materialkontrast & ins nano-ZnO infiltriertem Lochleiter (MeOTAD) (30860x, Serie 6 Probe 02_3, s. ZB 15.02.13 Abb.6)

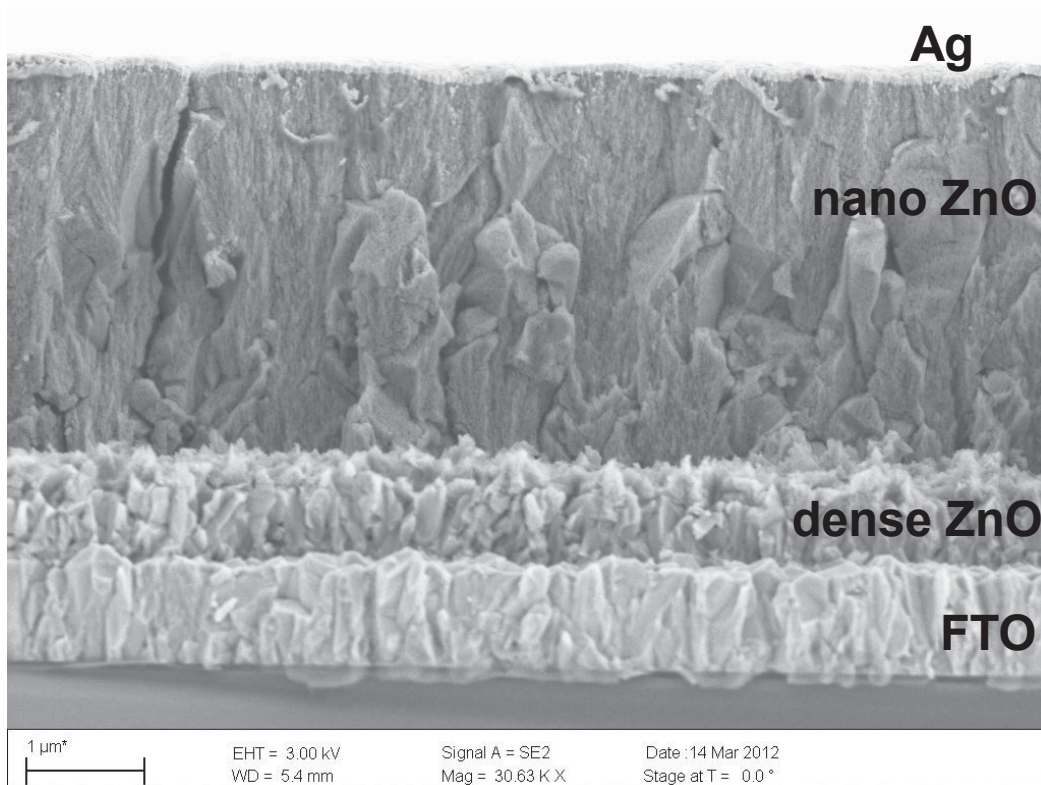


Abb.17 REM-Querschnitt einer FTO-Glas/ZnO/Dye 149/ P3HT/Ag Farbstoffsolarzelle frei von unerwünschten ZnO-Agglomeraten auf der Oberfläche & mit deutlich erkennbarer kompakter ZnO Blocking Layer (d: $\sim 0.9 \mu\text{m}$) zwischen FTO und nanoporösem ZnO (d: $\sim 3.2 \mu\text{m}$, 30630x, Serie 8 Probe 17, s. ZB 15.02.13 Abb.14)

Die Schichtdicke des darüber liegenden nanoporösen ZnO beträgt ca. $4 \mu\text{m}$. Die Oberfläche ist relativ glatt & frei von unerwünschten großen, abgelagerten ZnO-Agglomeraten. Erkennbar sind wiederum partiell vertikale Risse im nano-ZnO.

Die Kennlinien der darauf mit spiro-MeOTAD bzw. P3HT prozessierten Solarzellen zeigten weitgehend Diodenverlauf und im Vergleich zu den Serien vorher leicht verbesserte Leerlaufspannungen (V_{oc} : $\sim 320 \text{ mV}$), dennoch gelangen keine wirklich funktionierenden Solarzellen (FTO-Glas/ZnO/Dye 149/ spiro-MeOTAD/Ag, $\eta_{\text{AM1.5}}$: 0.04%, A: 25 mm^2 , Serie 8 Probe 16, s. ZB 15.02.13 Abb.11)

Das heißt die angestrebte Verbesserung der Geschlossenheit der kompakten ZnO-Schicht gelang in dieser Serie, jedoch brachte dies keine Veränderung der Funktionalität in Farbstoffsolarzellen mit Lochleiter-basiertem Festelektrolyt. Optimierungsbedarf bleibt weiter bezüglich beider ZnO Schichtdicken (kompakt, nano) & der unerwünschten Rissbildung.

Deshalb wurden in Gießen diverse Variationen in der Präparationsweise der ZnO Blocking Layer durchgeführt, beispielsweise mit 150 – 200 nm gesputtertem ZnO unter dem elektrochemischen nano-ZnO Film (Proben Schm44/45), gesputtertes ZnO unter nano-ZnO präpariert aus ZnO Nanopartikeln ($\varnothing 20 \text{ nm}$, Proben NP1/ NP2) oder elektrochemische Deposition beider ZnO-Schichten aus $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ statt wie bisher aus ZnCl_2 (Proben Schm48/ 49). Bei letzterer Variante war die Hoffnung von weniger Defektstellen im ZnO verbunden, da andere Autoren ein möglicherweise unerwünschtes n-Doping bei der elektrochemischen ZnO-Deposition durch Chlorverunreinigungen beim Abscheiden aus Chlorid-haltigen Medien diskutieren^{43,44}. In den REM-Aufnahmen dieser Zellen war teilweise eine kompakte ZnO-Schicht zu erkennen (200 nm, Probe Schm45), die Dicke der nano-ZnO Layer bewegte sich zwischen $1 \mu\text{m}$ (Probe Schm45) und $5.4 \mu\text{m}$ (Probe NP1). Die damit realisierten Solarzellen

⁴³ T. Pauporte', E. Jouanno, F. Pelle', B. Viana, P. Aschehoug, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 10422–10431

⁴⁴ O. Lupan, T. Pauporte', L. Chow, B. Viana, F. Pelle', L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich, Applied Surface Science 256 (2010) 1895–1907

(FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Ag) zeigten allerdings noch keine Verbesserung der Zellparameter mit Ausnahme einer Zelle auf 150-200 nm gesputtertem ZnO unter nano-ZnO präpariert aus ZnO Nanopartikeln (\varnothing 20 nm, verdünnte Lösung, Probe NP2D).

In diesem Fall zeigte die I-U-Kennlinie Diodenverhalten und erstmals einen Wirkungsgrad von $\eta_{AM1.5} = 0.5\%$ (I_{SC} : 4.12 mA/cm², V_{OC} : 358 mV, FF: 0.34, A: 23 mm², P_{IN} : 100 mW/cm², Probe NP2D_1_h3). Es handelte sich in dem Fall um eine Probe mit besonders dünnem nano-ZnO-Film, möglicherweise war dieser näher als bisher an der angestrebten Dicke von 1-2 μ m.

Aus diesem Grund wurde im weiteren Projektverlauf beim Partner in Gießen kontinuierlich an der Verbesserung der Rezeptur zur elektrochemischen Abscheidung der nanoporösen & kompakten ZnO-Schichten (aus O₂-gesättigter ZnCl₂-Lösung) gearbeitet und während dieser Phase am TITK immer wieder aus entsprechenden FTO-Glas/ZnO/Dye-Proben Zellen mit Lochleiter-basiertem Festelektrolyt aufgebaut und getestet. Letzten Endes gelang dieses dann doch deutlich (s. Proben Schm54-56, Tab.2/ 3), insbesondere durch

- Verkürzung der Abscheidedauern bei beiden ZnO-Schichten (zur Reduzierung der Schichtdicken mit Ziel ca. 1 μ m bei nano-ZnO, ca. 100 – 200 nm für ZnO Blocking Layer)
- Veränderung des Abscheidopotentials beim nano-ZnO Film
- Änderung der Konzentration des bei der nano-ZnO Bildung zugesetzten strukturdirigierenden Agens (Eosin Y) sowie Zusatz eines Tensidgemisches
- Verkürzung der Eosin Desorptionszeit im KOH-Bad
- mildere Trockentemperatur des ZnO zur Wasserentfernung vor der Sensibilisierung mit dem Absorberfarbstoff (zwecks Reduzierung der Rissbildung)

Abb.18-20/23 zeigen REM-Querschnittsaufnahmen an derart optimierten FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoffsolarzellen unter Verwendung von spiro-MeOTAD als organischem Lochleiter im Festelektrolyt. Man sieht, dass die Reduzierung der Schichtdicken auf 1 – 1.2 μ m beim nanoporösen ZnO und auf 200 – 300 nm für die ZnO Blocking Layer gelang. Der Tensidzusatz während der Abscheidung des nano-ZnO sollte helfen, die Nanoporen zu vergrößern, um dem Lochleiter das Infiltrieren ins ZnO zu erleichtern und damit den Kontakt zu verbessern. Des Weiteren kann man in diesen Aufnahmen jetzt deutlich das Vorhandensein eines kompakten ZnO Films erkennen, der als Blocking Layer unerlässlich ist, um massive Rekombinationen am ZnO/FTO Interface zu vermeiden. In den Querschnitten konnten die erkennbaren Risse in Anzahl und Tiefe verringert werden, obwohl die REM-Draufsichten für die Proben Schm54-56 immer eine ähnliche schollenartige Topographie wie in Abb.24 aufwiesen.

Bei den Proben Schm54-55 (Tab.2) und Schm56 (Tab.3, anderes Batch) wurden die ZnO-Filme, die Festelektrolytzusammensetzung und die Solarzellen identisch hergestellt. Die Zellen wurden unter einem AM1.5 Solarsimulator (Steuernagel) jeweils 3x hintereinander mit einer Lichtintensität von 100 mW/cm² gemessen (Messungen h1-h3, Tab.2/3), anschließend ein 4. Mal mit reduzierter Lichtintensität von 46.97 mW/cm² (Messung h4, Tab.2/3). Der Anstieg der Wirkungsgrade von Messung h1 zu h3 ist vermutlich durch ein leichtes Erwärmen der Zellen unter dem Sonnensimulator bedingt, die Zunahme der Zelleffizienz bei reduzierter Lichtintensität deutet (bes. Probe Schm56, Tab.3) deutet auf Rekombinationen hin z. B. durch ev. noch nicht optimale ZnO-Schichtdicken u. ä.^{45, 46}. Das zeigt, dass noch weitere Reserven zur Verbesserung bestehen.

Im Zellbatch Schm54/55 (Tab.2) erreicht die beste Zelle unter vollem AM1.5 Licht (P_{IN} : 100 mW/cm²) 0.97% Effizienz mit nachfolgenden Parametern für I_{SC} : 4.29 mA/cm², V_{OC} : 582 mV, FF: 0.39 (Probe Schm54_3_h3, A: 20 mm², Abb.22). Bei Verringerung der Lichtintensität mittels eines Gitters auf 46.97 mW/cm² steigt der Wirkungsgrad leicht auf 1.1 %. Die Leerlaufspannungen liegen zwischen 575 – 614 mV.

⁴⁵ H. J. Snaith, A. Petrozza, S. Ito, H. Miura, M. Grätzel Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 1810-1818

⁴⁶ S.-J. Moon, J.-H. Yum, R. Humphry-Baker, K. M. Karlsson, D. P. Hagberg, T. Marinado, A. Hagfeldt, L. Sun, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 16816-16820

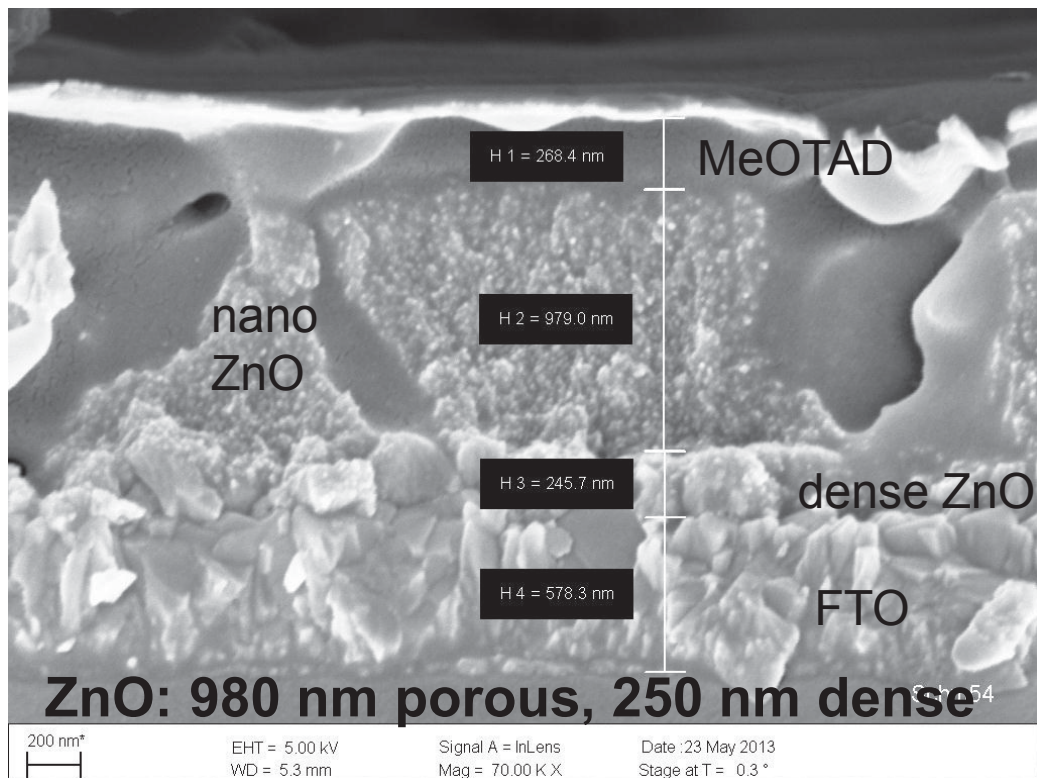


Abb.18 REM-Querschnitt einer FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoffsolarzelle mit optimierten ZnO-Schichtdicken, erkennbarer kompakt-ZnO Layer und deutlich ins nano-ZnO infiltriertem Lochleiter (Schichtdicken: FTO 580 nm, kompakt-ZnO 250 nm, nano-ZnO 980 nm, spiro-OMeTAD 270 nm, 70 000 x, Probe Schm54)

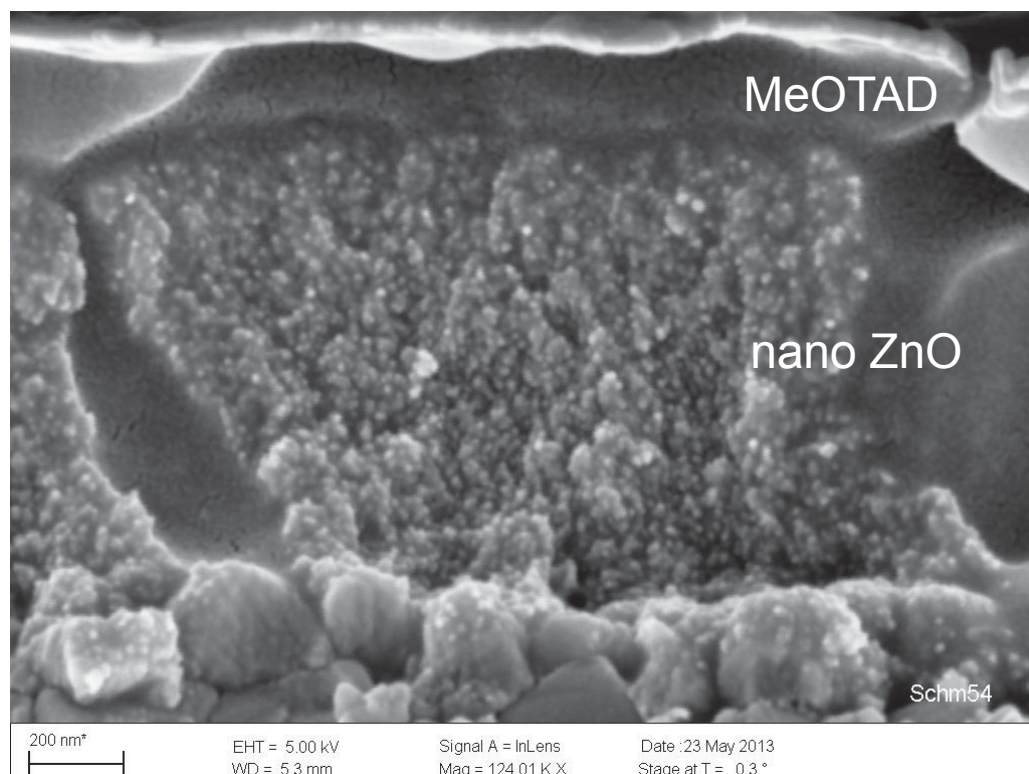


Abb.19 REM-Querschnitt einer FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoffsolarzelle mit optimierten ZnO-Schichtdicken und Zoom ins nanoporöse ZnO (124 000x, Probe Schm54)

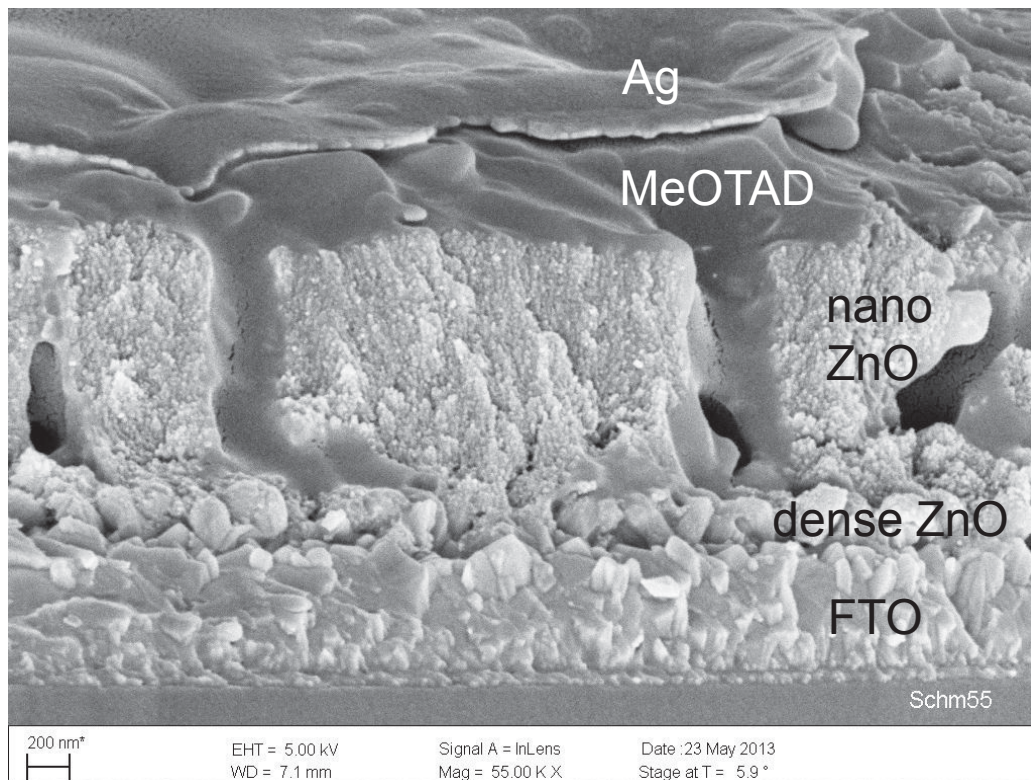


Abb.20 REM-Querschnitt einer FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoffsolarzelle mit optimierten ZnO-Schichtdicken und gut erkennbarer ZnO Blocking Layer von ca. 200 nm (55 000 x, Probe Schm55)

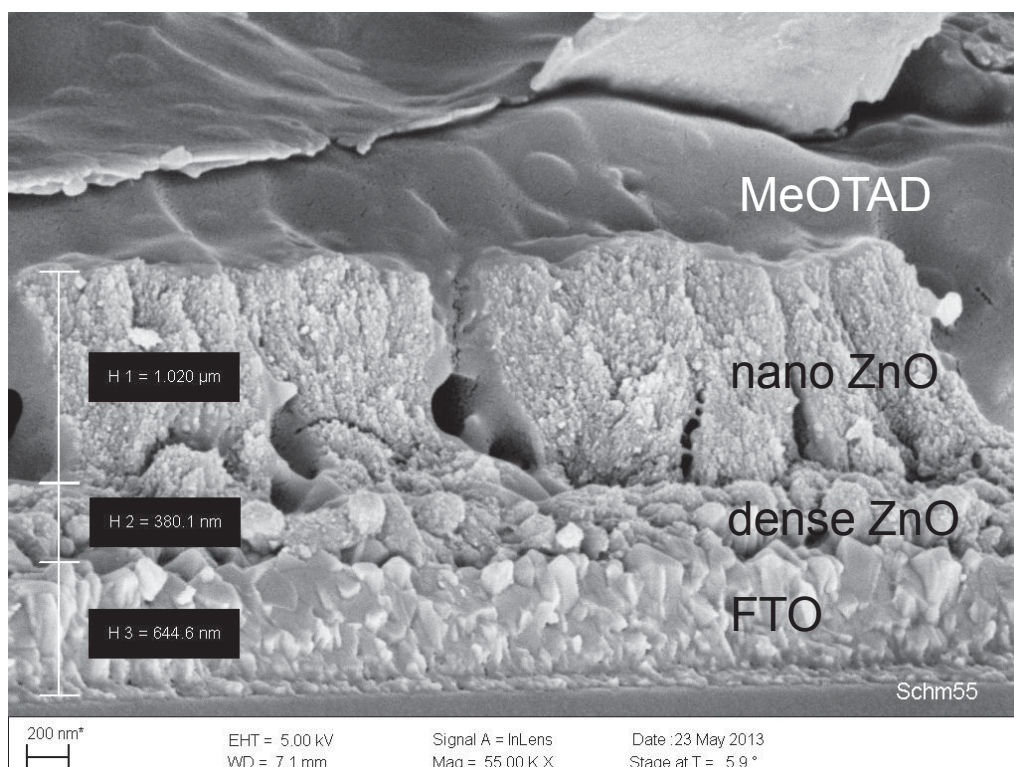


Abb.21 REM-Querschnitt einer FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoffsolarzelle mit optimierten ZnO-Schichtdicken & deutlich erkennbarem kompakt-ZnO Film (Schichtdicken: FTO 650 nm, kompakt-ZnO 200 - 300 nm, nano-ZnO 1 µm, 55 000 x, Probe Schm55)

Tab.2 Zellparameter von FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoffsolarzellen mit organischem Lochleiter als Festelektrolyt und optimierten ZnO-Schichten aus O₂-gesättigter ZnCl₂-Lösung (nano-ZnO in Gegenwart von Tensiden, bei h1-h3 P_{IN}: 100 mA/cm², A: 20 & 22 mm²)

sample	I _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [mV]	FF	η _{AM1.5} [%]
dense & porous ZnO: electrochemically, porous ZnO in the presence of tenside				
Schm54_3_h1	3.12	575	0.38	0.68
Schm54_3_h2	3.68	598	0.29	0.64
Schm54_3_h3	4.29	582	0.39	0.97
Schm54_3_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	2.37	544	0.40	1.10
dense & porous ZnO: electrochemically, porous ZnO in the presence of tenside				
Schm55_1_h1	1.81	620	0.46	0.52
Schm55_1_h2	3.88	614	0.40	0.95
Schm55_1_h3	3.95	614	0.39	0.95
Schm55_1_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	2.20	580	0.41	1.11

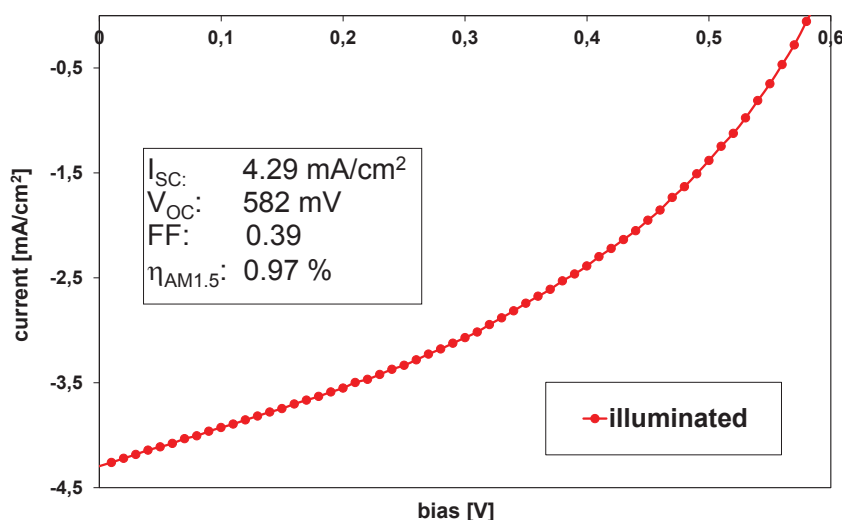


Abb.22I-U-Kennlinie einer FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoffsolarzelle mit organischem Lochleiter als Festelektrolyt & optimierten ZnO-Schichten (Probe Schm54_3_h3, P_{IN}: 100 mA/cm², A: 20 mm²)

Im Batch in Tab.3 erreicht Probe Schm56 deutlich höhere Kurzschlussströme > 8 mA/cm² mit einer Zelleffizienz von 1.38% unter 100 mW/cm², diese erhöht sich auf 1.78% bei geringerer Lichtintensität & deutet damit auf die oben erwähnten weiteren Optimierungsreserven hin. Die Leerlaufspannungen sind insgesamt niedriger als in Tab.2 (Schm54/55) und liegen bei 440 – 470 mV. Trotz der insgesamt noch relativ niedrigen Füllfaktoren in beiden Serien gelang damit im Projektverlauf ein deutlicher Sprung bezüglich der Zellparameter von Lochleiter-basierten Festelektrolyten (spiro-MeOTAD, Konzept A) auf elektrochemisch abgeschiedenem ZnO auf FTO-Glas (beste Zelle: I_{SC}: 8.34 mA/cm², V_{OC}: 458 mV, FF: 0.36, η_{AM1.5}: 1.38%, Probe Schm56_2_h3, A: 24 mm², P_{IN}: 100 mW/cm², s. Abb.25).

Bei Probe Schm01 in Tab.3 wurde im Vergleich zu den Proben Schm54-56 die Präparation der ZnO Blocking Layer etwas verändert (hier elektrochemisch aus wässriger H₂O₂-haltiger Zn(ClO₄)₂ Lösung). Die Zellen erreichen 1.18% Wirkungsgrad (Schm01_3_h3, Tab.3), es gelingt aber keine weitere Verbesserung. Ursache ist möglicherweise eine andere Oberflächentopographie, die im REM relativ große aufgewachsene ZnO-Agglomerate aufwies.

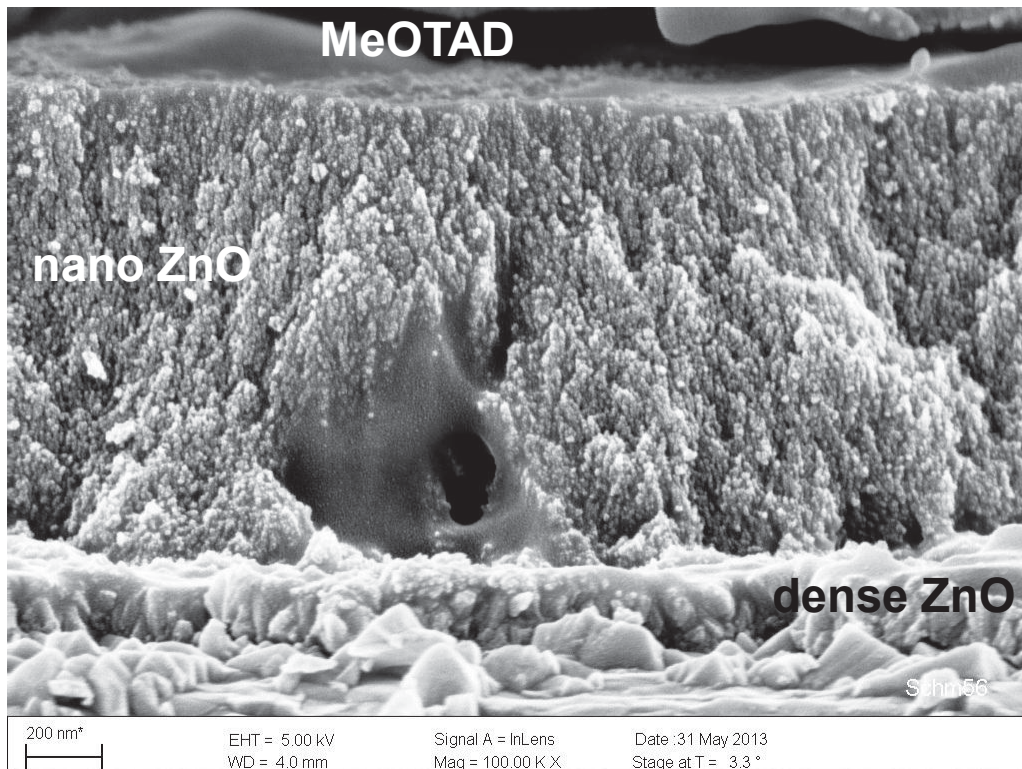


Abb.23 REM-Querschnitt einer FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoff-solarzelle mit optimierten ZnO-Schichtdicken & einem Wirkungsgrad von 1.38% unter 100 mW/cm² (Schichtdicken: nano-ZnO 1.2 µm, kompakt-ZnO 190 nm, 100 000x, Probe Schm56, s. Tab.3)

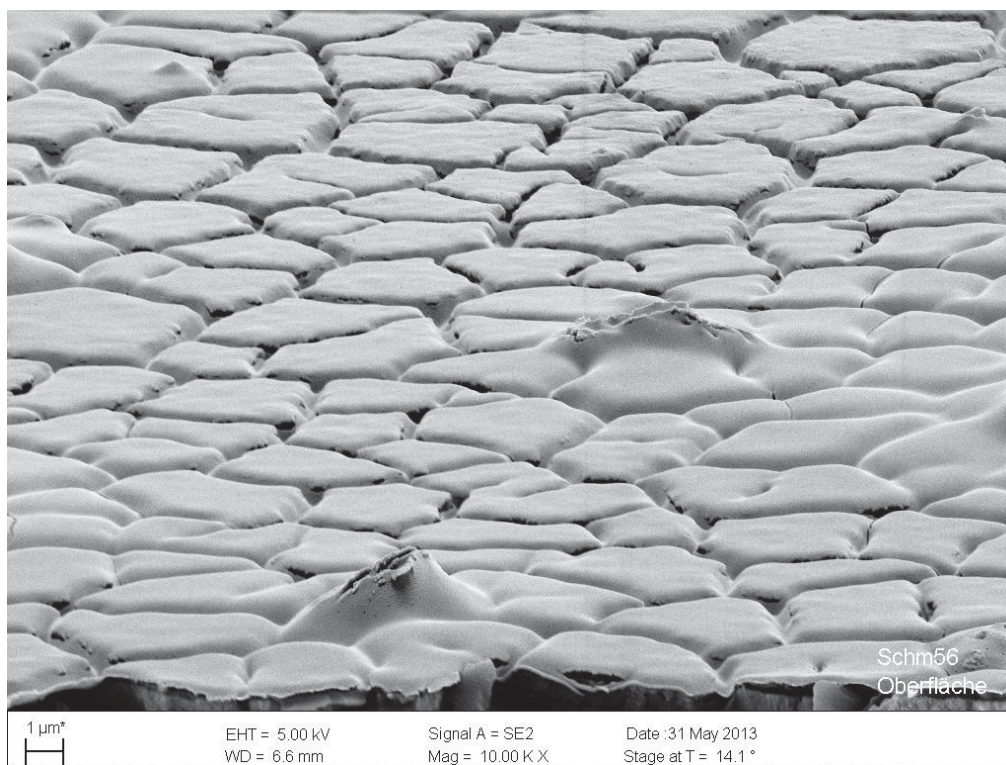


Abb.24 REM-Draufsicht einer FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoff-solarzelle mit optimierten ZnO-Schichten & einer schollenartigen Oberflächentopographie (10000x, Probe Schm56, $\eta_{AM1.5}$: 1.38% s. Tab.3)

Tab.3 Zellparameter von FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoffsolarzellen mit organischem Lochleiter als Festelektrolyt und optimierten ZnO-Schichten aus O₂-gesättigter ZnCl₂-Lösung (nano-ZnO in Gegenwart von Tensiden, kompakt ZnO unterschiedlich präpariert, bei h1-h3 P_{IN}: 100 mA/cm², A: 24 mm²)

sample	I _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [mV]	FF	η _{AM1.5} [%]
dense & porous ZnO: electrochemically, porous ZnO in the presence of tenside				
Schm56_2_h1	6.18	285	0.49	0.86
Schm56_2_h2	8.09	438	0.37	1.31
Schm56_2_h3	8.34	458	0.36	1.38
Schm56_2_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	4.84	431	0.40	1.78
Schm56_3_h1	5.50	323	0.29	0.52
Schm56_3_h2	6.86	403	0.32	0.88
Schm56_3_h3	8.26	469	0.35	1.36
Schm56_3_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	4.86	459	0.36	1.71
both ZnO electrochemically, porous ZnO with tenside, dense ZnO from H ₂ O ₂				
Schm01_2_h1	6.27	422	0.35	0.93
Schm01_2_h2	6.28	452	0.39	1.11
Schm01_2_h3	6.11	459	0.40	1.12
Schm01_2_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	2.82	431	0.44	1.14
Schm01_3_h1	6.46	462	0.35	1.05
Schm01_3_h2	6.35	473	0.38	1.14
Schm01_3_h3	6.15	481	0.40	1.18
Schm01_3_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	2.78	442	0.44	1.15

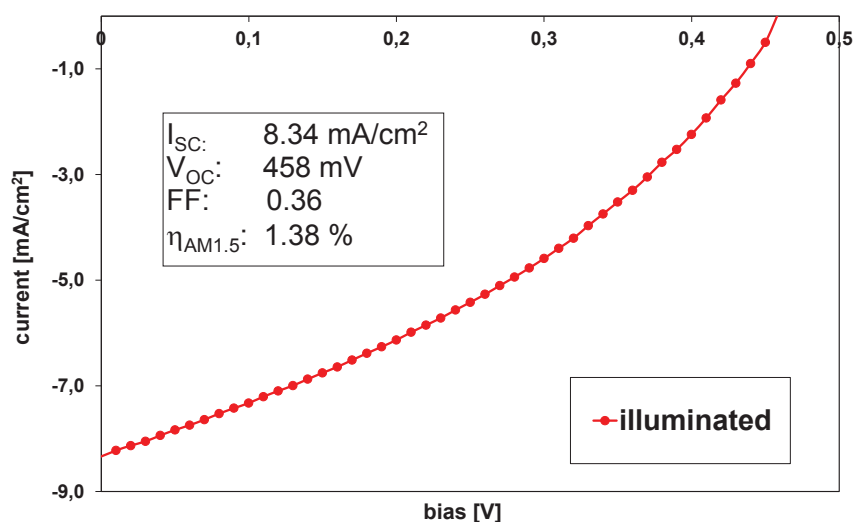


Abb.25 I-U-Kennlinie der besten FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoffsolarzelle mit organischem Lochleiter als Festelektrolyt & optimierten ZnO-Schichten (Probe Schm56_2_h3, P_{IN}: 100 mA/cm², A: 24 mm², s. Tab.3)

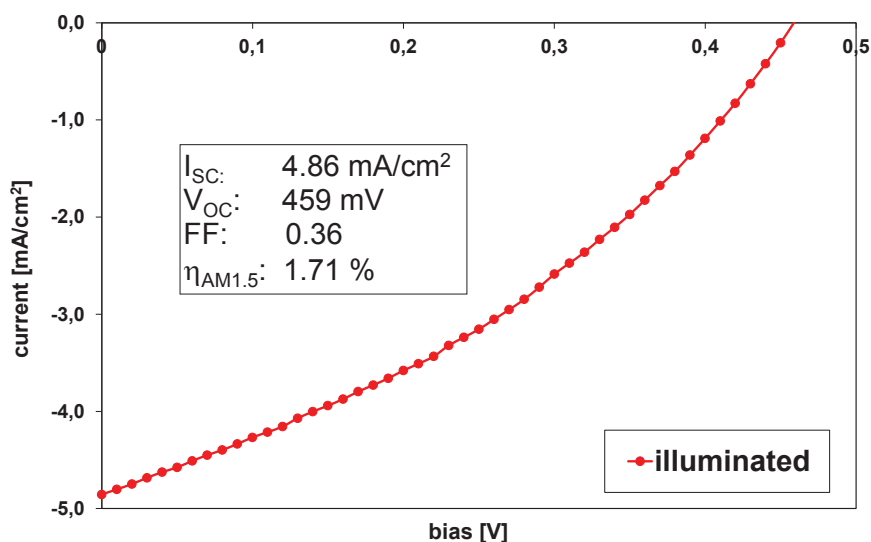


Abb.26 I-U-Kennlinie einer FTO-Glas/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoffsolarzelle mit organischem Lochleiter als Festelektrolyt & optimierten ZnO-Schichten (Probe Schm56_3_h4, P_{IN} : 46.97 mW/cm², A. 24 mm², s. Tab.3)

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass trotz des zweifellos höheren Potentials von Lochleiter-basierten Farbstoffsolarzellen der im Projekt erreichte Wirkungsgrad von 1.38% (Tab.3, Abb.25) für Referenzzellen auf FTO-Glas-Substraten mit elektrochemisch aus wässriger ZnCl₂-Lösung abgeschiedenen ZnO-Schichten (ohne Sinterschritte) im Vergleich zur Literatur ein sehr gutes Ergebnis darstellt. Für diesen Zelltyp (FTO-Glas/ZnO/Dye/organischer Lochleiter/ Metallelektrode) sind uns derzeit Arbeiten lediglich mit Wirkungsgraden von 0.5%⁴⁷ oder 0.71%⁴⁸ bekannt (jeweils mit spiro-MeOTAD, in ⁴⁸ ZnO Nanowire umhüllt mit 2 nm ZrO₂ bzw. 6-10 nm MgO).

Zinkoxid ist heute ein attraktives und erfolgreich verwendetes Elektronentransportmaterial in artverwandten Dünnschicht-Devices wie beispielsweise invertierten Polymersolarzellen, Quantendot Solarzellen oder Hybrid LEDs, und insbesondere von Interesse, wo Wert auf preiswerte lösungsprozessierte Abscheideverfahren gelegt wird. ZnO ist ein direkter Halbleiter mit großem Bandgap von 3.37 eV und hat gegenüber TiO₂ den Vorteil einer höheren Elektronenmobilität, eines besseren Ladungstransportes, einer höheren Exzitonen-Bindungsenergie sowie den Charme, eine außerordentliche Vielfalt an möglichen Nanostrukturen unterschiedlichster Morphologie bilden zu können.

Die derzeit besten Farbstoffsolarzellen mit ZnO als Widegap Halbleiter erreichen 7.5% (Flüssigelektrolyt, ZnO via Spraypyrolyse)⁴⁹ und liegen damit weit unter den Rekordergebnissen von TiO₂-haltigen Farbstoffsolarzellen (12.3% mit Flüssigelektrolyt⁵⁰, 15% mit anorganisch-organischen Perowskiten als Sensibilisator und Festelektrolyt⁵¹). Ursachen sind vor allem Entwicklungsbedarf bezüglich Stabilität und Kontrolle der ZnO-Oberflächen, welche deutlich säureanfälliger sind als TiO₂, was in der Folge die Stabilität der Farbstoffanbindung (i. d. R. über COOH-Gruppen realisiert) und die Unterdrückung der Bildung von unerwünschten Farbstoff-Aggregaten nachteilig beeinflusst. Wenn man dagegen TiO₂-beschichtete (20-30 nm) ZnO Nanowire einsetzt, werden mit Lochleiter-Festelektrolyt (MeOTAD, Dye Z907) Farbstoffsolarzellen mit 5.74%⁵² erreicht. Das zeigt, dass weitere

⁴⁷ M. Boucharef, C. Di Bin, M. S. Boumaza, M. Colas, H. J. Snaith, B. Ratier, J. Boucle', Nanotechnology 21 (2010) 205203

⁴⁸ N. O. V. Plank, I. Howard, A. Rao, M. W. B. Wilson, C. Ducati, R. S. Mane, J. S. Bendall, R. R. M. Louca, N. C. Greenham, H. Miura, R. H. Friend, H. J. Snaith, M. E. Welland, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 18515–18522

⁴⁹ J. A. Anta, E. Guillén, R. Tena-Zaera, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 11413–11425

⁵⁰ A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Science 334 (2011) 629–634

⁵¹ J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Nature 499 (2013) 316–320

⁵² Chengkun Xu, Jiamin Wu, Umang V. Desai, and Di Gao Nano Lett. 2012, 12, 2420–2424

Verbesserungen von ZnO-basierten Farbstoffsolarzellen insbesondere über die Kontrolle der Zinkoxid Oberflächenchemie möglich sind, wobei parallel immer von den Fortschritten auf TiO_2 profitiert werden kann.

2.1.3. Aufbau von Farbstoffsolarzellen auf planaren TiO_2 -Glassubstraten als Referenzelektroden zur Optimierung der Festelektrolyte mit organischen Lochleitern (spiro-MeOTAD, P3HT/ Zellkonzept A) (Erweiterung zu AP A3.3, A5.3, C1.3, E2.3)

Im Abschnitt 2.1.1 wurde dargestellt, warum es längerer Optimierungen beim Partner in Giessen bedurfte, um funktionsfähige Referenzzellen auf FTO-Glas/ZnO zu erhalten. Da diese gedacht waren, um am TITK parallel die Lochleiter-Festelektrolyte für Konzept A vor dem Wechsel auf textile Substrate entwickeln zu können, musste zur Vermeidung zu großer Zeitrückstände in den zugehörigen Arbeitspaketen auf andere Referenzelektroden ausgewichen werden. Deshalb wurden zusätzlich zum ursprünglichen Plan Arbeiten auf planaren FTO-Gläsern mit der für Farbstoffsolarzellen klassischen TiO_2 -Schicht statt ZnO durchgeführt. Die Präparation dieser Elektroden wurde bei der Firma Solaronix in Auftrag gegeben, die erfahrener Lieferant für Komponenten von Farbstoffsolarzellen ist. Dort wurde die nano- TiO_2 Schicht durch Siebdruck hergestellt und am TITK nach nochmaligem Sintern mit Sensibilisatorfarbstoff eingefärbt. Die Abscheidung der darunterliegenden dünnen TiO_2 -Blockinglayer erfolgte dagegen mit Spraypyrolyse. Das Zell-Layout ist in Abb.27 zu sehen.

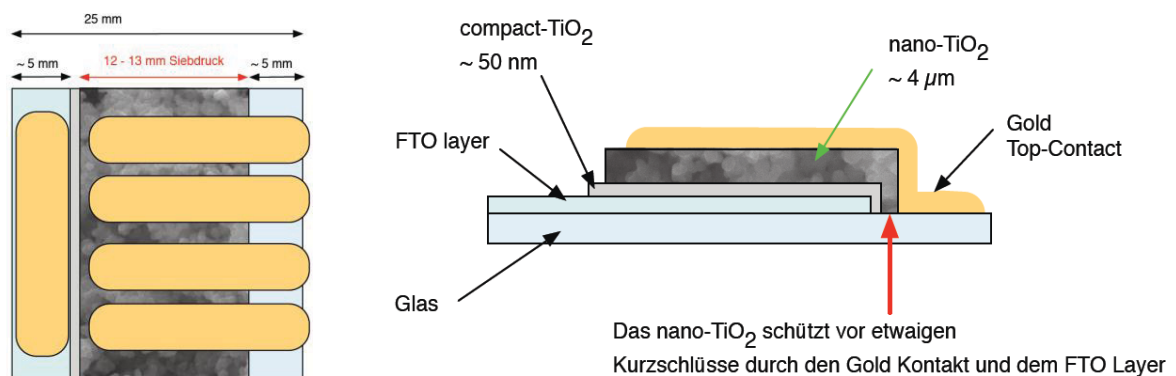


Abb.27 Zell-Layout von Farbstoffsolarzellen mit Festelektrolyt auf FTO-Glas/ TiO_2 Vergleichselektroden präpariert durch Siebdruck (optimierte nano- TiO_2 Dicke 1 μm ,)

Dabei zeigte sich, wie extrem wichtig eine funktionierende Blocking Layer (hier kompaktes TiO_2) und die auf die Diffusionslängen der eingesetzten Festelektrolyte abgestimmten richtigen Dicken der kompakten TiO_2 bzw. nanoporösen TiO_2 Filme ist und sich unmittelbar auf die erreichbaren Zelleffizienzen auswirkt.

Aus Sicht der Literatur sollte das nanoporöse TiO_2 bei Farbstoffsolarzellen mit spiro-MeOTAD und P3HT als Lochleiter deutlich dünner als 4 μm sein und wird für spiro-MeOTAD meist im Bereich von 1.7 μm sowie für P3HT mit etwa 1 μm angegeben. Deshalb wurden bei Solaronix Elektroden in Auftrag gegeben mit veränderten Zielschichtdicken von 1 & 2 μm für das nano- TiO_2 (statt anfangs 4 μm) und 100 nm für das kompakt- TiO_2 als Blocking Layer (statt zunächst 50 nm).

Als Lochleiter wurde wie auf den Gießener ZnO-Substraten (Kap.2.1.2) wiederum P3HT (Tab.4) bzw. spiro-MeOTAD mit diversen & zu optimierenden Additiven (Tab.5) verwendet und durch Spincoating aus Chlorbenzen aufgebracht. Bei beiden Lochleitern brachte der Verzicht auf PEDOT und Tempern sowie der Wechsel von Gold zu Silber bei der aufgedampften Topoelektrode jeweils eine deutliche Verbesserung der Leerlaufspannung und damit der Zelleffizienzen.

Der erste Teil der Arbeiten auf noch nicht optimalen Elektroden mit 4 μm dickem nano- TiO_2 und 50 nm kompakt- TiO_2 und Einsatz (mit Rutheniumfarbstoff N719) findet sich in den

Zwischenberichten 15.02.12 & 15.02.13 (mit P3HT 0.30% S37_4_h3, mit spiro-MeOTAD 1.57% S38_3_h3).

Tab.4 Zellparameter von FTO-Glas/TiO₂/Dye D149 bzw. DN285/P3HT/Ag Farbstoffsolarzellen mit organischem Lochleiterpolymer als Festelektrolyt auf Referenzelektroden mit kompakt-TiO₂ durch Spraypyrolyse & nano TiO₂ durch Siebdruck (P3HT-Konzentration variiert, kein Tempern, bei h1-h3 P_{IN}: 100 mA/cm², A: 25 mm²)

sample	Isc [mA/cm ²]	Voc [mV]	FF	η _{AM1.5} [%]
P3HT 1.0 wt.-%/ Ag (100 nm) non-annealed (A: 25 mm ²), Dye D149				
S43_2_h1	3.51	862	0.56	1.69
S43_2_h2	1.69	868	0.58	0.85
S43_2_h3	1.51	865	0.59	0.77
S43_2_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	0.53	834	0.62	0.58
P3HT 1.4 wt.-%/ Ag (100 nm) non-annealed (A: 25 mm ²), Dye D149				
S44_1_h1	2.19	803	0.64	1.13
S44_1_h2	1.84	802	0.60	0.89
S44_1_h3	1.56	812	0.58	0.74
S44_1_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	0.53	790	0.53	0.47
P3HT 2 wt.-%/ Ag (100 nm) non-annealed (A: 25 mm ²), Dye D149				
S45_1_h1	2.33	798	0.57	1.06
S45_1_h2	3.28	809	0.60	1.59
S45_1_h3	3.17	809	0.60	1.54
S45_1_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	0.61	785	0.63	0.64
P3HT 2.6 wt.-%/ Ag (100 nm) non-annealed (A: 25 mm ²), Dye D149				
S46_1_h1	1.50	872	0.63	0.82
S46_1_h2	1.04	874	0.66	0.60
S46_1_h3	0.88	876	0.64	0.49
S46_1_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	0.41	845	0.62	0.46
P3HT 2 wt.-%/ Ag (100 nm) non-annealed (A: 25 mm ²), Dye DN285				
S70_1_h1	3.01	836	0.64	1.61
S70_1_h2	1.89	797	0.78	1.18
S70_1_h3	1.91	787	0.76	1.14
S70_1_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	0.77	758	0.72	0.90

In Tab.4 mit P3HT als Lochleiter (Variation der Lösungskonzentration 1/ 1.4/ 2/ 2.6 Ma.-%) gelang in der Konfiguration FTO-Glas/TiO₂/Dye D149 bzw. DN285/P3HT/Ag auf ca. 1 µm dickem nanoporösem TiO₂ ein Wirkungsgrad von 1.59 - 1.69 % (P_{IN}: 100 mW/cm², Abb.28). Die Leerlaufspannungen von > 800 mV sind sehr gut und deutlich höher als auf den ZnO-Schichten mit analogem Aufbau in Kap. 2.1.2. Bei Zelle S70_1 (Tab.4) wurden sehr gute Füllfaktoren von bis zu 0.78 realisiert. Die Zellen wurden gleichfalls unter einem AM1.5 Solarsimulator (Steuernagel) jeweils 3x hintereinander mit einer Lichtintensität von 100 mW/cm² gemessen (Messungen h1-h3, Tab.4/5), anschließend ein 4. Mal mit reduzierter Lichtintensität von 46.97 mW/cm² (Messung h4, Tab.4/5). Im Unterschied zu den ersten Zellen auf 4 µm dickem nano-TiO₂ und den in Kap.2.1.2 beschriebenen Zellen auf FTO-Glas/ZnO war hier kein Anstieg der Wirkungsgrade von h1-h3 bzw. mit reduzierter Lichtintensität (h4) zu verzeichnen, was darauf hindeutet, dass man sich bei der realisierten Dicke der TiO₂ Filme weitgehend im optimalen Bereich befindet.

In den zugehörigen REM-Querschnittsaufnahmen (Tab.4 mit P3HT als Lochleiter) konnte die nanoporöse TiO₂ Schichtdicke mit ca. 1 µm bestimmt werden. Allerdings war bei allen diesen Proben die kompakte TiO₂ Blocking Layer nicht so klar erkennbar & auch die TiO₂ Schichtdickenhomogenität nicht so gut wie bei den 4.7% Zellen mit spiro-MeOTAD in Abb.32-34 & Tab.5. D. h. hier sind mit optimaleren Elektroden weitere Effizienzsteigerungen möglich.

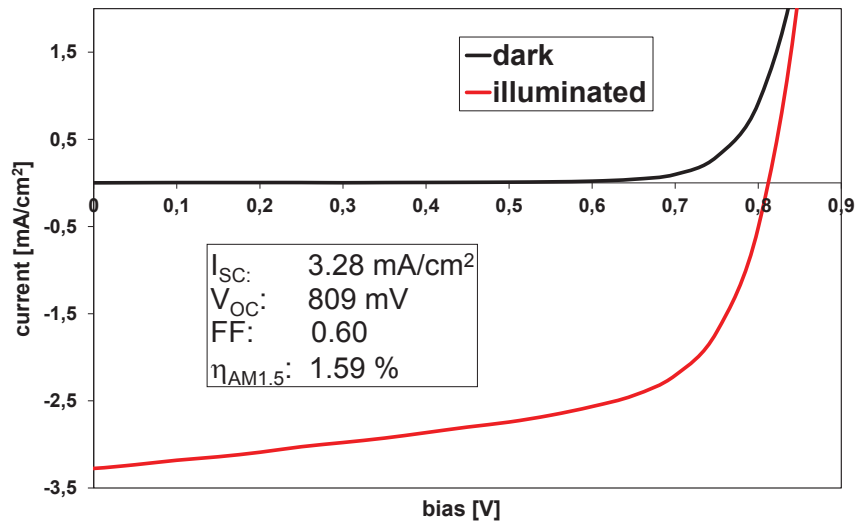


Abb.28 I-U-Kennlinie einer FTO-Glas/TiO₂/D149/P3HT/Ag Farbstoffsolarzelle mit organischem Lochleiterpolymer als Festelektrolyt (Probe S45_1_h2, P_{IN}: 100 mW/cm², A: 25 mm², nano-TiO₂ ca. 1 µm, s. Tab.4/ Abb.29)

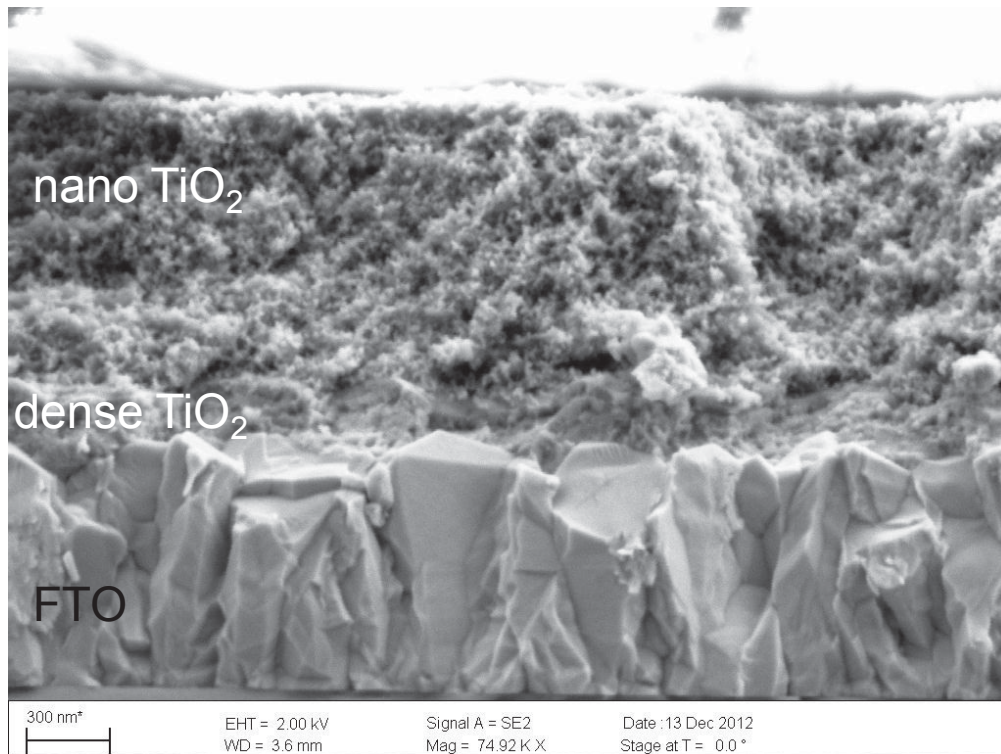


Abb.29 REM-Querschnitt einer FTO-Glas/TiO₂/DN285/P3HT/Ag Farbstoffsolarzelle mit organischem Lochleiterpolymer als Festelektrolyt und ca. 1 µm nano-TiO₂, das kompakt-TiO₂ ist nicht klar abgrenzbar (74920x, Probe S70, η_{AM1.5}: 1,61% Tab.4 S70_1)

In der REM Querschnittsaufnahme (Abb.29) erkennt man eine Schichtdicke des nano-TiO₂ von ca. 1 µm, was der Zielschichtdicke entspricht, die dünne kompakte TiO₂ Schicht zwischen FTO und nano-TiO₂ ist in Andeutungen erkennbar (z. T. 180 – 190 nm), jedoch ist aber keine klare Grenze zum nano-TiO₂ auszumachen.

In Tab.5 wurde das gleiche Solaronix Batch der 1 µm TiO₂ Elektroden verwendet wie in Tab.4 mit Zielschichtdicken von 100nm kompakt-TiO₂ und 1 µm des nanoporösen TiO₂. Beim Absorber wurde statt D149 ein sehr ähnlicher Indolinfarbstoff DN285 verwendet, der im

Unterschied zu D149 eine 2. Carboxyl-Ankergruppe zum besseren Anbinden auf dem TiO₂ besitzt. Die Farbstoffstrukturen sind in Abb.6 gegenübergestellt.

Tab.5 Zellparameter von FTO-Glas/TiO₂/Dye DN285/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoffsolarzellen mit organischem Lochleiter als Festelektrolyt auf Referenzelektroden mit kompakt-TiO₂ durch Spraypyrolyse & nano TiO₂ durch Siebdruck (MeOTAD Schichtdicke variiert, kein Tempern, bei h1-h3 P_{IN}: 100 mA/cm², A: 25 mm²)

sample	Isc [mA/cm ²]	Voc [mV]	FF	η _{AM1.5} [%]
MeOTAD 1000rpm/ Ag (100 nm) non-annealed (A: 25 mm ²)				
S63_1_h1	9.85	913	0.52	4.68
S63_1_h2	8.13	900	0.63	4.61
S63_1_h3	8.56	898	0.61	4.69
S63_1_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	3.26	868	0.70	4.22
S63_2_h1	8.98	889	0.55	4.39
S63_2_h2	8.43	900	0.58	4.40
S63_2_h3	8.17	897	0.59	4.32
S63_2_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	3.43	869	0.66	4.19
S63_3_h1	8.83	885	0.56	4.38
S63_3_h2	8.70	874	0.57	4.33
S63_3_h3	7.83	888	0.58	4.03
S63_3_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	3.48	871	0.63	4.07
S63_4_h1	8.83	892	0.57	4.49
S63_4_h2	9.28	891	0.55	4.55
S63_4_h3	7.69	898	0.60	4.14
S63_4_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	3.58	862	0.65	4.27

sample	Isc [mA/cm ²]	Voc [mV]	FF	η _{AM1.5} [%]
MeOTAD 2000rpm/ Ag (100 nm) non-annealed (A: 25 mm ²)				
S64_1_h1	10.17	881	0.46	4.12
S64_1_h2	7.16	871	0.65	4.05
S64_1_h3	7.51	866	0.64	4.16
S64_1_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	2.81	836	0.70	3.50
S64_2_h1	9.16	875	0.58	4.65
S64_2_h2	7.45	877	0.65	4.25
S64_2_h3	7.12	870	0.66	4.06
S64_2_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	2.92	841	0.69	3.61
S64_3_h1	8.59	869	0.60	4.48
S64_3_h2	7.73	879	0.61	4.14
S64_3_h3	6.90	869	0.64	3.84
S64_3_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	2.96	841	0.68	3.60
S64_4_h1	8.20	883	0.61	4.42
S64_4_h2	8.62	881	0.57	4.34
S64_4_h3	6.66	867	0.64	3.70
S64_4_h4 (P _{IN} : 46.97 mA/cm ²)	3.39	838	0.63	3.81

Alle 8 Solarzellen dieser Serie mit spiro-MeOTAD als Lochleiter weisen reproduzierbar AM1.5 Zelleffizienzen deutlich > 4 % auf mit sehr hohen Leerlaufspannungen von bis zu 913 mV und Kurzschlussströmen bis 10.17 mA/cm². Die beste Zelle liegt bei 4.69% (S63_1_h3, Tab.5/ Abb.30) unter 100 mW/cm² Lichtintensität, womit eine enorme Wirkungsgradsteigerung von vorher 2.96% (ZB 15.02.13, S48_4_h1 Serie 12) gelang, ohne dass an der Festelektrolytzusammensetzung oder anderen Parametern bei der Zellpräparation etwas verändert wurde.

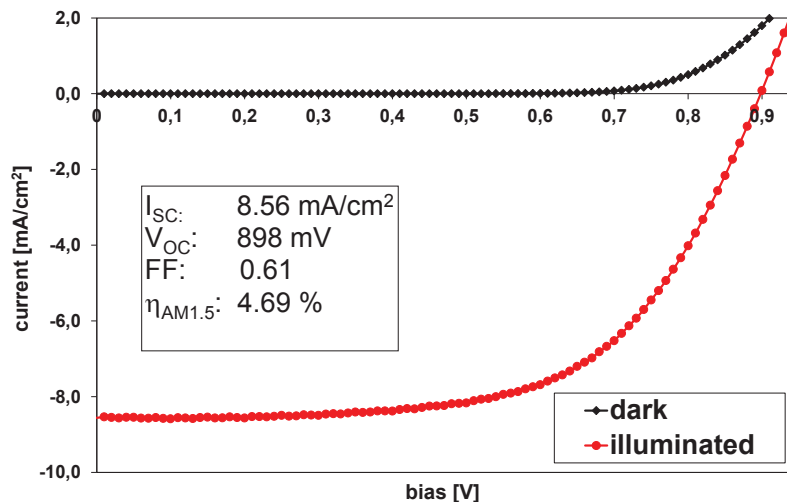


Abb.30I.U-Kennlinie einer optimierten FTO-Glas/TiO₂/DN285/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoff-solarzelle mit organischem Lochleiter als Festelektrolyt (Probe S63_1_h3, P_{IN}: 100 mA/cm², A: 25 mm², ca. 100nm kompakt TiO₂, ca. 1 µm nano-TiO₂, s. Tab.5)

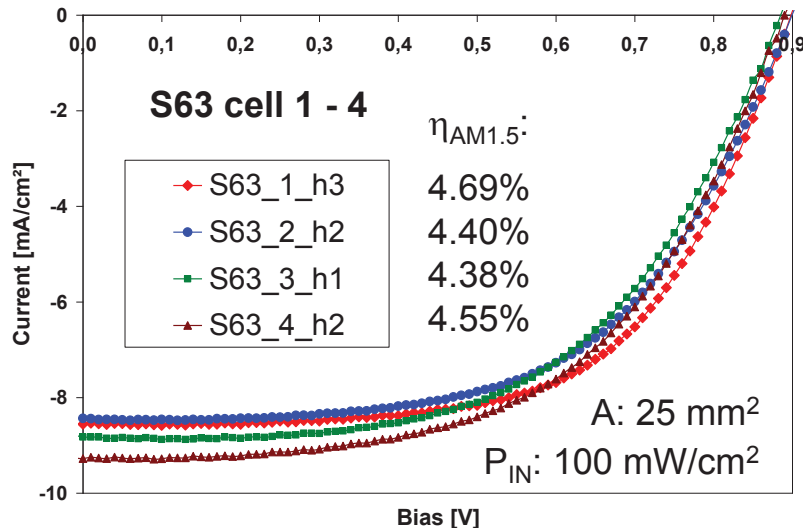


Abb.31I.U-Kennlinien von optimierten FTO-Glas/ TiO₂/ DN285/ spiro-MeOTAD/ Ag Farbstoff-solarzellen mit organischem Lochleiter als Festelektrolyt mit Wirkungsgraden deutlich > 4% (Zelle 1 – 4 auf Probe S63, P_{IN}: 100 mA/cm², A: 25 mm², ca. 100nm kompakt TiO₂, ca. 1 µm nano-TiO₂, s. Tab.5)

Es ist daher anzunehmen, dass der plötzlich erreichte enorme Leistungssprung um 2% auf sehr gute 4.7% vor allem in der stark verbesserten Elektrodenbeschaffenheit bezüglich nano-TiO₂/ kompakt TiO₂ begründet liegt. Abb.32/33 zeigen REM-Aufnahmen der Probe S64 mit ca. 1 – 1.2 µm dickem nano-TiO₂ & sehr dichtem kompakt-TiO₂ von ca. 200 - 300 nm Dicke. Beide Schichten zeichnen sich durch hohe Homogenität & gleichmäßige Dicke über das gesamte Substrat aus und man erkennt sehr gut die durchgängig vorhandene kompakte TiO₂-Schicht zwischen FTO und nano-TiO₂. Bei Probe S63 findet man ein ähnliches Bild &

ca. 900 nm Dicke für das nano-TiO₂, ~80 nm für das ebenfalls sehr gut erkennbare kompakt-TiO₂ & ~420 nm für den spiro-MeOTAD Film (Abb.34).

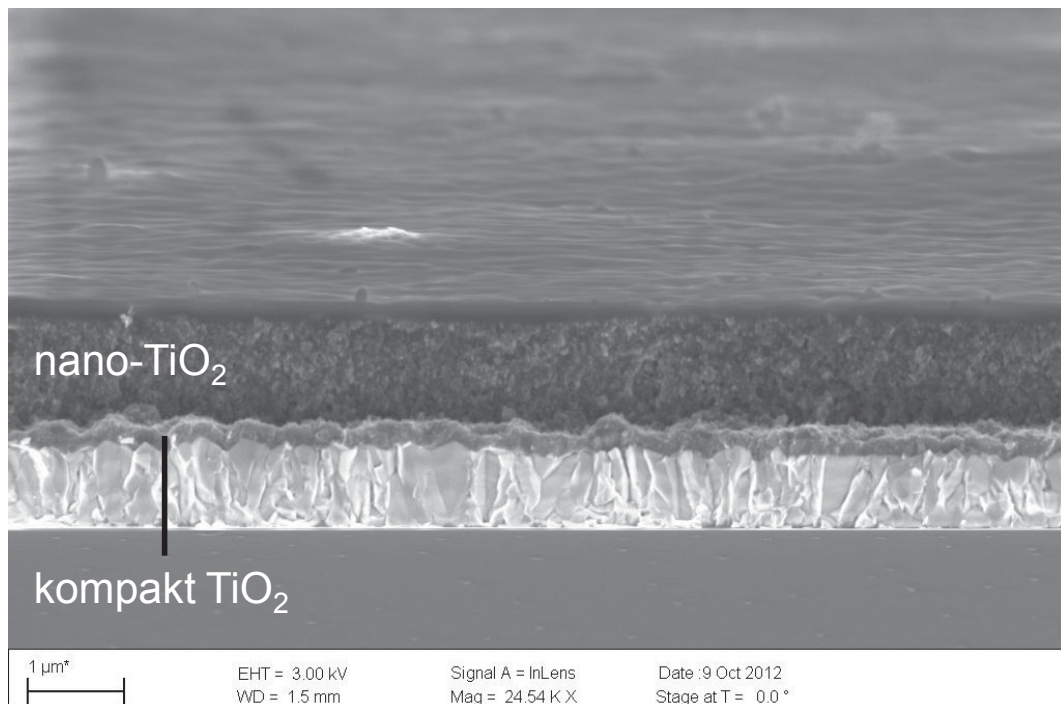


Abb.32 REM-Querschnitt einer FTO-Glas/TiO₂/DN285/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoffsolarzelle mit sehr gleichmäßigem nano-TiO₂ (ca. 1 µm) und sehr dichtem kompakt-TiO₂ (ca. 200 nm) über die gesamte Probe (24540x, Probe S64 Tab.5, $\eta_{AM1.5}$ bis 4.65%)

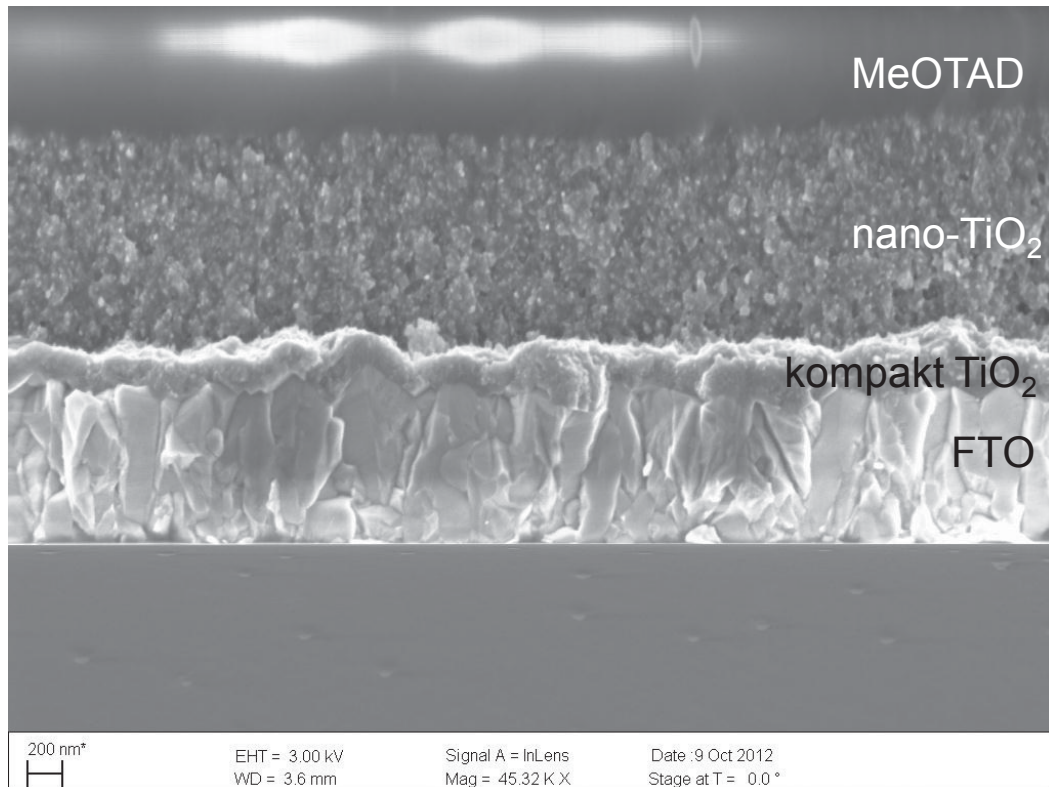


Abb.33 REM-Querschnitt einer FTO-Glas/TiO₂/DN285/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoffsolarzelle mit sehr gleichmäßigem nano-TiO₂ (ca. 1 – 1.2 µm) und sehr dichtem kompakt-TiO₂ (ca. 200 - 300 nm) über die gesamte Probe (45320x, Probe S64 Tab.5, $\eta_{AM1.5}$ bis 4.65%)

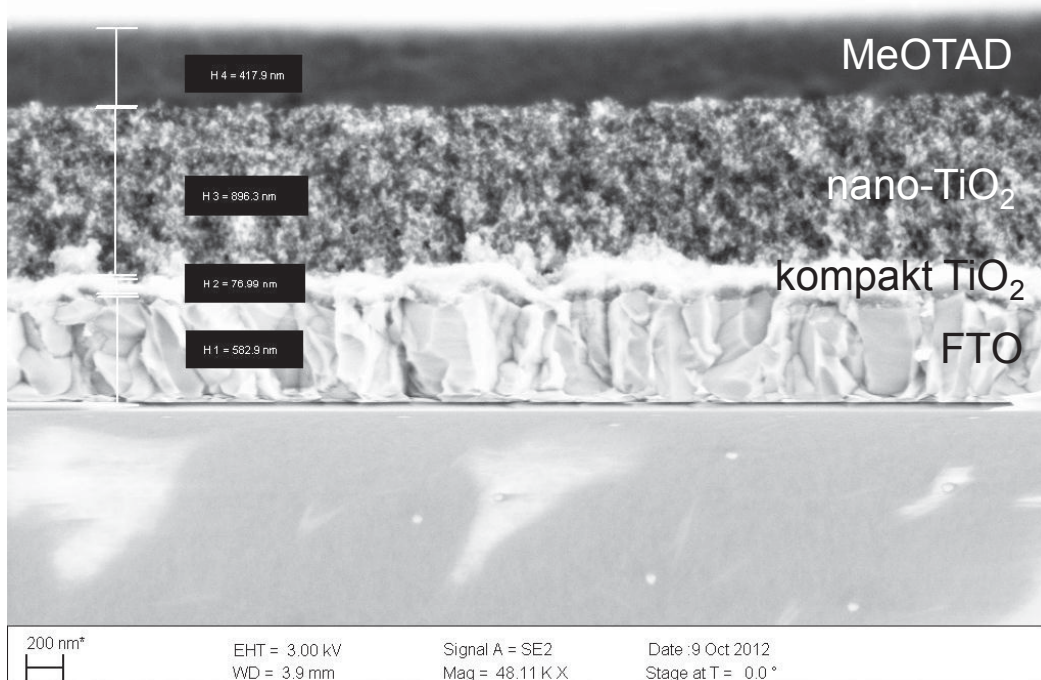


Abb.34 REM-Querschnitt einer FTO-Glas/TiO₂/DN285/spiro-MeOTAD/Ag Farbstoffsolarzelle mit sehr gleichmäßigem nano-TiO₂ (ca. 900 nm) und sehr dichtem kompakt-TiO₂ Film über die gesamte Probe (d ~80 nm, MeOTAD ~420 nm, 48110x, Probe S63 Tab.5, $\eta_{AM1.5}$ bis 4.69%)

Abb.31 zeigt die I-U-Kennlinien aller 4 Zellen auf Substrat S63 mit Zelleffizienzen zwischen 4.38 und 4.69%. Damit gelang es auf Tuchfühlung zu kommen zu den besten Literaturwerten dieses Zelltyps mit organischen Lochleitern (5.1% mit MeOTAD¹⁶), wie sie sich zu Projektbeginn darstellten. Das zeigt das Potential und den großen Einfluss optimaler TiO₂ (ZnO)-Solarelektroden für die realisierbaren Zellparameter. Dies gilt insbesondere bei Verwendung von organischen Lochleitern als Festelektrolyt, weil hier der Grat beim Kompromiss zwischen Absorption und Ladungstransport viel schmäler ist als bei Gelelektrolyten mit Ionendiffusion. D. h. aufgrund der niedrigeren Diffusionslängen beim Lochtransport via Hopping müssen die Schichtdicken des nanoporösen TiO₂ (ZnO) deutlich geringer sein als bei Farbstoffsolarzellen mit Flüssigelektrolyten oder Gelelektrolyten, außerdem ist die tolerierbare Abweichung von der Idealschichtdicke deutlich kleiner & ohne dichte Blocking Layer von ca. 100 nm sind wirklich gute Wirkungsgrade im Bereich von 5% oder mehr nicht erreichbar.

2.1.4. Textile Farbstoffsolarzellen auf Polyamid/ ZnO Monofilamenten mit organischen Lochleitern als Festelektrolyt (spiro-MeOTAD, Konzept A) bzw. Iodid/Triiodid-freien Co²⁺/Co³⁺ Gelelektrolyten inklusive Modellzellen auf Ag-Draht & Demonstrator-Solargewebe (AP A4.3, A6.3, A7.3, C1.3, E2.3, E3.3)

Als textile Substrate dienten im Konzept A galvanisch nachversilberte Polyamidfäden (Elitex®), zu deren Metallisierungsprozess liegen beim Projektpartner in Greiz langjährige Erfahrungen vor. Da die elektrochemische Abscheidung von ZnO auf derartigen Polyamid-Monofilamenten beim Partner in Giessen bezüglich der Haftfestigkeit zunächst Schwierigkeiten bereitete, wurde dort als Zwischenlösung auf Silberdrähte (Ø 250 µm) als Modellsubstrate ausgewichen. Auf diesen erfolgte die ZnO-Abscheidung analog den FTO/ZnO Glassubstraten (Kap.2.1.2) elektrochemisch aus O₂-gesättigter ZnCl₂ Lösung mit anschließender Farbstoffsensibilisierung (Indoline Dye D149, Abb.6).

Abb.36 zeigt REM-Bilder von 2 derartigen Proben (Schm28-Ag_3, Schm28-Ag_5), die Übersichtsaufnahme weist eine homogene ZnO-Beschichtung und im Vergleich zu Elitex® (ZB 15.02.13 Abb.28) eine deutlich verbesserte Haftfestigkeit aus, was sicher mit der

Qualität & Homogenität des darunter liegenden Silberfilmes zu tun hat. Die Morphologien beider Proben sind ähnlich und zeigen im Oberflächenbild eine rissige Topographie. Die gefundenen Schichtdicken variieren etwas von Probe zu Probe & liegen für das kompakte ZnO im Bereich 230 – 420 nm, für das nanoporöse ZnO 560 – 890 nm (Abb.36 unten).

Am TITK wurden mit derartigen Modellelektroden wiederholt Faden-Faden-Solarzellen gemäß Konzept A präpariert, mit Ag-Draht als Gegenelektrode und spiro-MeOTAD als organischem Lochleiter (Abb.5). Die dabei realisierte Zellkonfiguration lautete Ag-Draht (250 µm)/ ZnO/ Dye D149/ MeOTAD/ Ag-Draht (250 µm). Die beiden Fadenelektroden wurden so eng wie möglich parallel nebeneinander positioniert (Elektrodenabstand 0.1 – 0.3 mm), der Auftrag des spiro-MeOTAD erfolgte manuell aus Chlorbenzenlösung. Die Benetzung der Elektroden war gut, jedoch gab es Probleme, dass der MeOTAD-Film nach Wegdampfen des Lösungsmittels auf der µm-Topographie der Faden-Faden Konstruktion zur Rissbildung neigt. Deshalb wurde versucht, P3HT als polymeren Lochleiter (Abb.5) bzw. spiro-MeOTAD mit 1 Ma.-% P3HT-Zusatz (Probe Schm28-Ag_2, Tab.6) zu verwenden, was jedoch keine Besserung bezüglich der Zellparameter brachte. Bei Probe Schm41-Ag_1 (Tab.6, Abb.37) wurde die Gegenelektrode nicht parallel zur Solarelektrode positioniert, sondern statt Ag-Draht versilberter Polyamidfaden eingesetzt (Elitex 22f1 Monofilament, Ø 50 µm, galvanisch nachversilbert, Längenwiderstand 300 Ohm/m) und mit diesem die Solarelektrode in relativ großen Windungen umwickelt. Die Hürde war dabei, den Abstand beider Elektroden möglichst klein zu halten ohne Kurzschlüsse zu bekommen. Tab.6 fasst die Zellparameter solcher Faden-Faden-Solarzellen mit Ag-Draht Modellelektroden zusammen, Präparation & Charakterisierung der Devices erfolgte an Luft.

Die Zelleffizienzen blieben aus objektiven Gründen auf 0.02% Wirkungsgrad begrenzt (Tab.6, Abb.35). Gründe dafür können einerseits die problematisch rissige Topographie der ZnO-Filme (Abb.36) sein (s. Kap.2.1.3 zur Rolle einer intakten Blocking Layer insbesondere bei Zellen mit Lochleiter Festelektrolyten) & Optimierungsbedarf in den Schichtdicken von kompakt- & nano-ZnO, andererseits die Diskrepanz zwischen Elektrodenabstand (0.1-0.3 mm) und Diffusionslängen der Lochleiter (ca. 10 nm), sowie das partielle Reißen der spiro-MeOTAD Filme beim Trocknen auf den µm-dimensionierten Fadenelektroden Topographien (Ø 250 µm). Weiterhin handelt es sich um elektrochemisch erzeugtes ZnO ohne Sinterprozess & im Kap.2.1.2 S.29 wurden bereits Gründe genannt, weshalb bis dato Farbstoffsolarzellen auf FTO-Glas/ZnO⁴⁹ bezüglich der Wirkungsgrade generell noch nicht an die von Farbstoffsolarzellen mit FTO-Glas/TiO₂ heranreichen.

Tab.6 Zellparameter von Faden-Faden Farbstoffsolarzellen auf Ag-Draht (Ø 250 µm)/ ZnO/ Dye D149 Solarelektroden mit organischem Lochleiter als Festelektrolyt (spiro-MeOTAD, kein Tempern) auf elektrochemisch präparierten ZnO-Schichten aus O₂-gesättigter ZnCl₂-Lösung (Elektrodenabstand 0.1 – 0.3 mm - bei Schm41-Ag größer, P_{IN}: 100 mA/cm², A: 5.72/ 4.94/ 6.25 mm², Präparation & Messung an Luft)

sample	Isc [mA/cm ²]	Voc [mV]	FF	η _{AM1.5} [%]
Ag wire/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD/Ag wire				
Schm22-Ag_3	0.12	457	0.28	0.02
Ag wire/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD with 1 wt.-% P3HT/Ag wire				
Schm28-Ag_2	0.17	420	0.26	0.02
Ag wire/ZnO/Dye D149/spiro-MeOTAD twisted by Elitex (polyamide/Ag fibre)				
Schm41-Ag_1	0.07	397	0.27	0.01

Abb.38 zeigt den Versuch der Minimierung des Elektrodenabstandes durch Aufbau einer textilen Farbstoffsolarzelle auf einem Faden mit radial aufgetragenen Schichten folgender Konfiguration: Polyamid/Ag (Elitex Ø 100 µm Monofilament, innerer Kontakt)/ ZnO/ Dye D149/ MeOTAD/ 7 nm Au (transparente äußere Elektrode). Nicht ganz unproblematisch ist es, eine 7 nm dünne Goldelektrode (aufgedampft) zu kontaktieren ohne mechanisch durchzudrücken. Die 7 nm für die Golddicke sind dabei ein Kompromiss zwischen

Transparenz und Leitfähigkeit. Die hier eingesetzten textilen ZnO-Elektroden waren nicht optimiert. Es konnte kein wirklicher PV-Effekt detektiert werden.

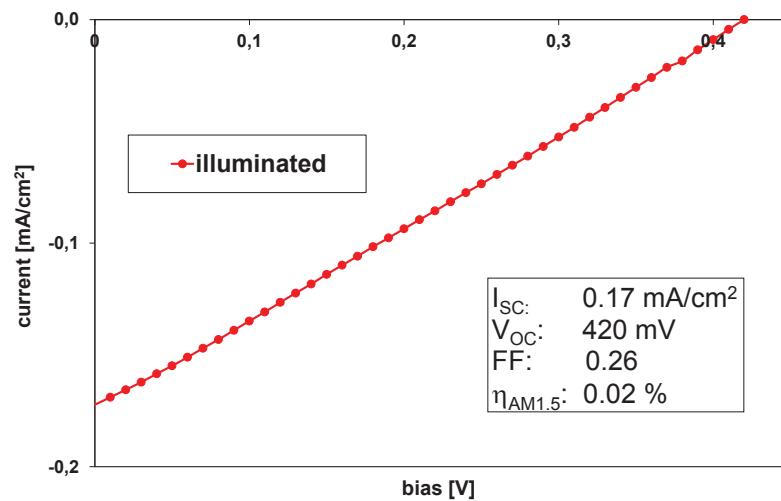


Abb.35 I-U-Kennlinie einer Ag-Draht (250 μ m)/ZnO/D149/spiro-MeOTAD + 1 Ma.-% P3HT/Ag-Draht (250 μ m) Faden-Faden-Farbstoffsolarzelle mit organischem Lochleiter als Festelektrolyt (Probe Schm28-Ag_2, Elektrodenabstand 0.1 - 0.2 mm, P_{IN} : 100 mA/cm², A: 4.94 mm², s. Tab.6, Präparation & Messung an Luft)

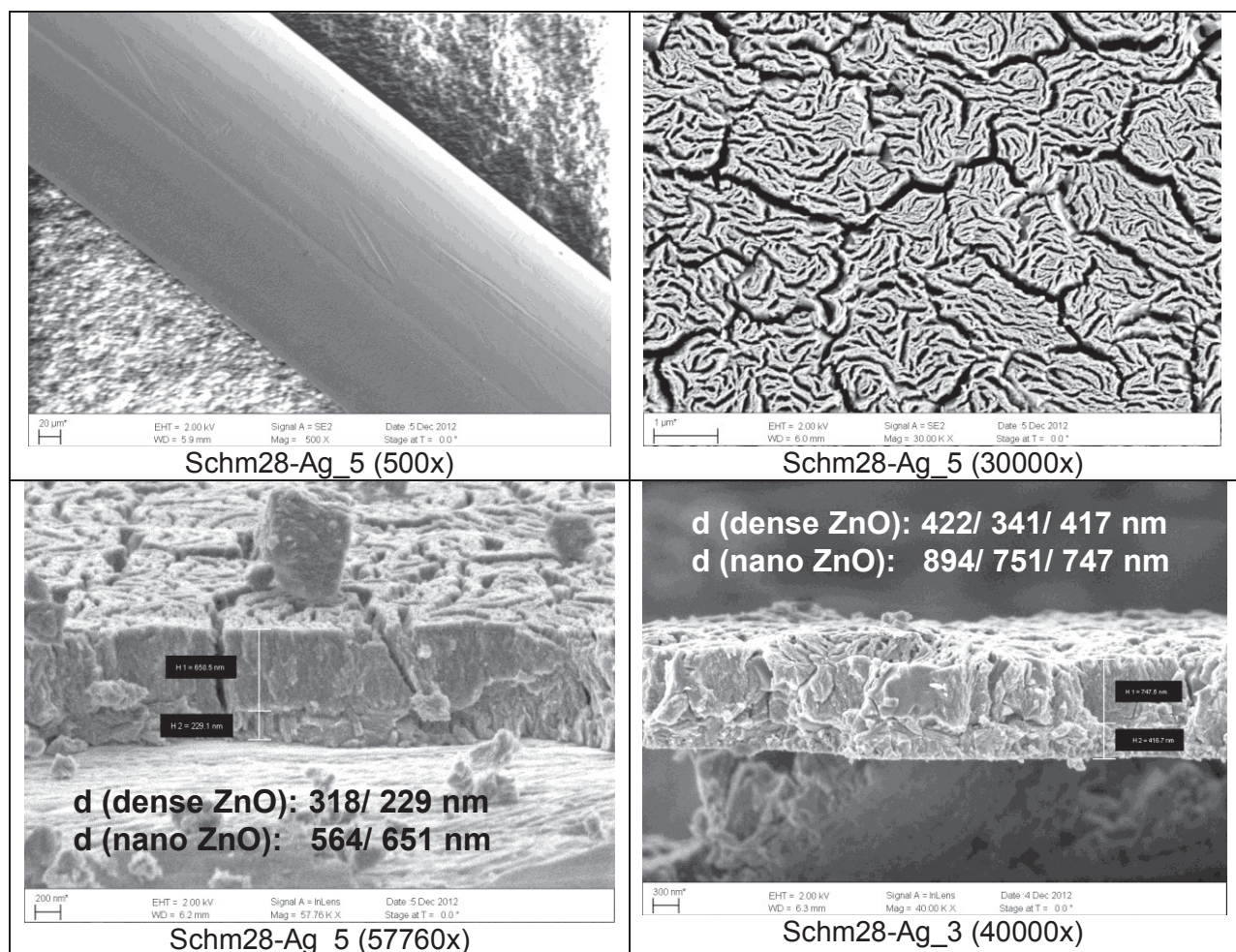


Abb.36 REM-Aufnahmen an Solarelektroden auf Ag-Draht (\varnothing 250 μ m) mit ZnO/Dye D149 Beschichtung präpariert via elektrochemische ZnO-Deposition & verwendet als Modellsubstrate in Faden-Faden-Solarzellen (Probe Schm28-Ag, s. Tab.6)

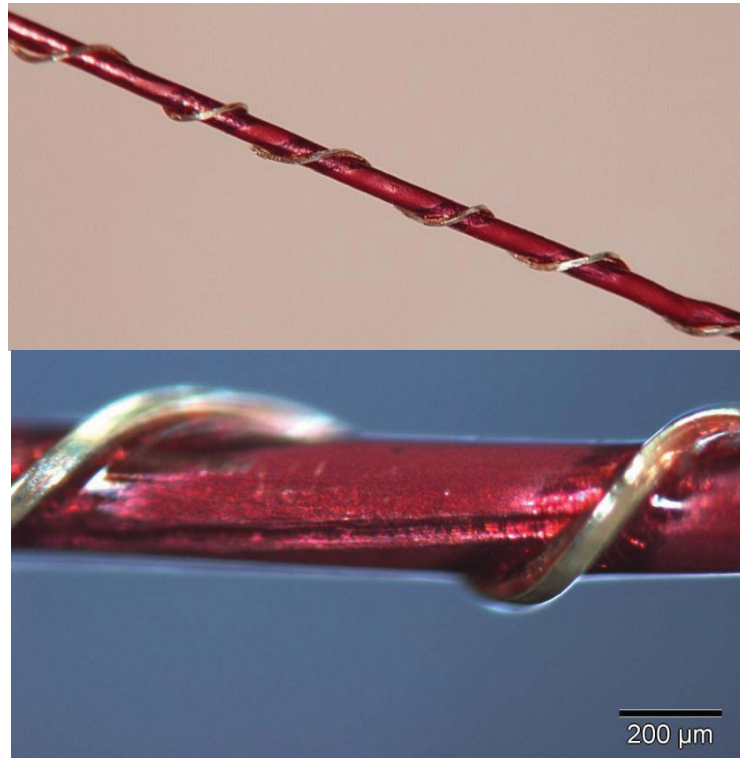


Abb.37 Lichtmikroskopische Aufnahmen einer Ag-Draht (250 µm)/ZnO/D149/spiro-MeOTAD/Elitex (versilbertes Polyamid-Monofilament, Ø 50 µm, 300 Ω/m) Faden-Faden-Farbstoffsolarzelle mit organischem Lochleiter als Festelektrolyt und umwickelter Gegenelektrode (Probe Schm41-Ag_1, s. Tab.6)

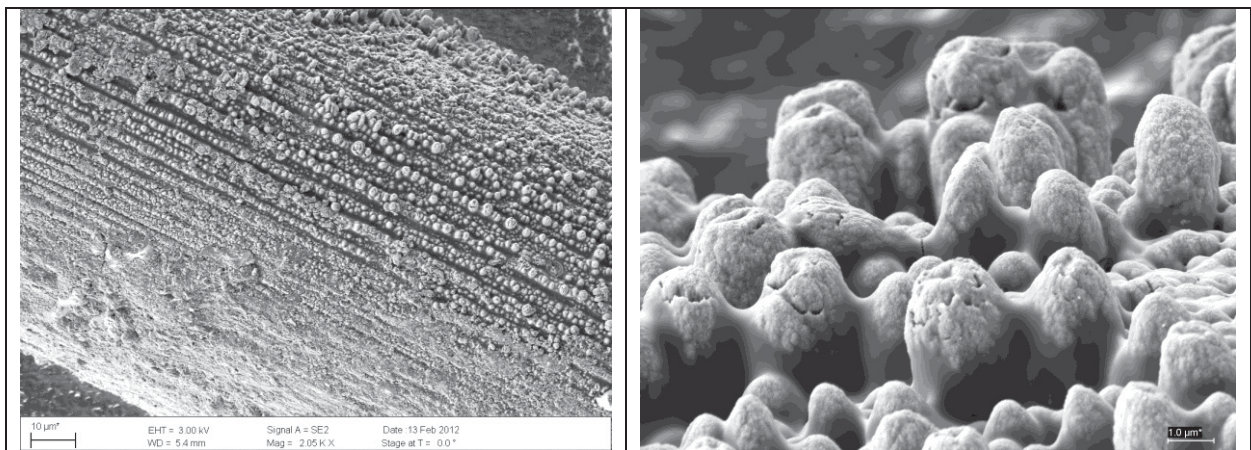


Abb.38 REM-Aufnahmen an einem Versuch zum Aufbau einer textilen Farbstoffsolarzelle auf einem Faden mit radial aufgetragenen Schichten in der Konfiguration Polyamid/Ag (Elitex Monofilament Ø 100 µm)/ZnO/Dye D149 beschichtet mit spiro-MeOTAD als Lochleiter-Festelektrolyt und 7 nm Gold als transparente Topelektrode (Probe 02 ohne US, s. ZB 15.02.12 Abb.22)

Um wirklich textile Substrate mit einem möglichst kleinen Elektrodenabstand realisieren zu können wurden neuartige Solargewebe mit interdigitalen Kammelektroden für die Solar- und Gegenelektrode beim Projektpartner in Greiz webtechnisch hergestellt. Dabei werden letztlich Kett- & Schussfäden rechtwinklig verkreuzt. Als Schussfäden kamen alternierend ein versilbertes Polyamid-Monofilament (Elitex 22f Ø 50 µm) sowie ein Polyester-Monofilament (Ø 50 µm) zum Einsatz zwecks elektrischer Isolation der späteren Solar- von der künftigen Gegenelektrode. Als Kettfaden wurde rechtwinklig dazu ein ca. 100 µm dickes Polyester-Multifilament verwebt. Um die Leitfähigkeit der Elektroden zu verbessern und den

Elektrodenabstand zu verringern wurde durch eine verlängerte Verweilzeit bei der Silber-Nachgalvanisierung des Elitex Monofilamentes der Silberuntergrund so verstärkt, dass im fertigen Solargewebe letztlich sowohl ein Elektrodenabstand als auch ein Elektrodendurchmesser von jeweils ca. 100 μm realisiert wurde. Wesentlich kleinere Elektrodenabstände lassen sich in wirklich textilen Geweben wie Polyamid (d. h. keine Edelstahlfilamente) aufgrund der textilen Gegebenheiten kaum noch umsetzen, da Monofilamente mit $\varnothing < 50 \mu\text{m}$ maschinentechnisch kaum noch verarbeitbar sind, ohne dass die Gefahr des Reißens besteht. Außerdem ist die Verkreuzungsschärfe im Gewebe bereits sehr hoch, so dass es schwierig ist, diese weiter zu steigern.

Die im Projektverlauf im Konzept A mittels der Experimente auf den FTO-Glas/ ZnO_2 Modellsubstraten (Kap.2.1.2) optimierten Parameter für die elektrochemische ZnO -Deposition (Uni Giessen) sowie für die Festelektrolyt-Zusammensetzung (spiro-MeOTAD mit Additiven) & Zellpräparation wurden weitgehend auf die textilen Solargewebe bzw. textilen Faden-Faden Solarzellen mit Elitex-Solarelektroden (Elitex $\varnothing 240 \mu\text{m}$, aus Gestrick) übertragen.

Die mit Lochleiter-basiertem Festelektrolyt (spiro-MeOTAD) erreichten Wirkungsgrade lagen objektiv bedingt bei maximal 0.08%. Auch eine zusätzlich aufgetragene Schicht von hochleitfähigem Lochleiterpolymer (PEDOT:PSS, Struktur Abb.5, damit beschichtetes Solargewebe s. Abb.39 & Abb.40 oben rechts) brachte wenig Besserung (mit PEDOT:PSS I_{SC} und Serienwiderstand etwas verbessert, V_{OC} fällt im Vergleich zum Einsatz von nur spiro-MeOTAD, Tab.7 Probe IDG-Schm25). Hauptursache ist analog zu den oben bereits diskutierten Faden-Faden-Zellen mit Lochleiter auf Ag-Draht die Diskrepanz zwischen Elektrodenabstand (hier ca. 85 - 100 μm) und den viel kleineren Diffusionslängen der Lochleiter (ca. 10 nm), außerdem das partielle Reißen der spiro-MeOTAD Filme beim Trocknen auf den μm -dimensionierten ($\varnothing 50 - 100 \mu\text{m}$) & rauen Fadenelektroden Topographien (deshalb der Versuch mit hochleitfähigem PEDOT:PSS eine bessere Querleitung auf der Gewebefläche zu bekommen, Tab.7).

Ein erst zum Projektende entwickelter Ausweg war, statt Lochleiter Festelektrolyte neuartige $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ Redox-Gelelektrolyte einzusetzen, die im Unterschied zu den Gelelektrolyten in Konzept B (s. Kap. 2.1.5) Iodid/Triiodid-frei sind & damit potentielle Elektrolytkandidaten mit Ionendiffusionsleitung auf silberhaltigen Textilien sein könnten, da erhofft wurde, dass sie keine Elektrodenkorrosionen auf den versilberten Polyamidfäden verursachen. Das $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ Redoxpaar in Elektrolyten taucht verstärkt in der neueren Farbstoffsolarzellen-Literatur auf und lieferte auf FTO-Glas/ TiO_2 Substraten in Flüssigelektrolyten mit Acetonitril 12.3 %⁵⁰ Wirkungsgrad & in Gelelektrolyten mit 4 Ma.-% PVDF-HFP als Gelator 8.7%⁵³ (ebenfalls auf FTO-Glas/ TiO_2). Zu $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ Gelelektrolyten ist uns derzeit nur diese Arbeit bekannt, in der ebenfalls das in der Industrie wenig erwünschte Lösungsmittel Acetonitril (weil toxisch & hoher Dampfdruck) verwendet wurde.

Am TITK wurden erste voll-textile Farbstoffsolarzellen mit neuartigen, aus Zeitgründen jedoch nicht mehr optimierten $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ Gelelektrolyten direkt auf diesen Interdigitalgeweben mit versilberten Polyamidfäden als Elektrodenmaterial aufgebaut und damit ein Wirkungsgrad von 0.63% (berechnet mit photoaktiver Elektrodenfläche, 27% der Gewebefläche) bzw. 0.17% (berechnet mit gesamter Gewebefläche) realisiert (Tab.7, Abb.40 unten/ Abb.41). Die am TITK entwickelten $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ Gelelektrolyte enthielten 4 – 16 Ma.-% Gelator (PAN oder PVDF-HFP) in Propylen-/Ethylencarbonat (PC/EC) als Lösungsmittel. Im Vergleich zur Literaturarbeit⁵³ wurde auf Acetonitril verzichtet & der Gelatorgehalt deutlich höher gewählt, da man in den textilen Zellen auf Geweben/ Fäden eine relativ feste gelartige, nicht fließende Konsistenz benötigt. An dieser Stelle ist der wirklich textile Charakter dieser Solargewebe hervorzuheben, da unter dem Begriff „Textile Solarzellen“ häufig lediglich auf Textil aufgesetzte Foliensolarzellen gehandelt werden. Auch wurden in unserem Fall tatsächlich textile & sehr preiswerte Polyamidfäden, keine starren Metalldrähte oder Edelstahlfilamente verwendet.

Realistische Steigerungsreserven dieser Solargewebe liegen einerseits in der Weiterentwicklung & Optimierung der $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ Gelelektrolyte, andererseits in der Tatsache,

⁵³ W. Xiang, W. Huang, U. Bach, L. Spiccia, Chem. Commun. 49 (2013) 8997

dass in diesen Gewebe-Zellen ein nicht optimales Gegenelektrodenmaterial (versilbertes Polyamid) eingesetzt wurde (weil eigentlich für Lochleiterzellen mit Ag-Gegenelektrode gedacht). In der aktuellen Literatur werden jedoch die $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ Redoxelektrolyte in Farbstoffsolarzellen bevorzugt mit einer Platin-Gegenelektrode kombiniert. Ein Versuch zum Aufbau von Faden-Faden-Solarzellen mit Ag-Draht/ZnO/Dye DN216 Elektroden alternativ kombiniert mit einer Ag-Draht bzw. einer platinisierten Ag-Draht Gegenelektrode zeigte eine Wirkungsgraderhöhung um Faktor 3.6 von 0.27% (ohne Pt) auf 0.98% (mit Pt auf der Gegenelektrode) bei Einsatz eines $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ Gelelektrolyten (Tab.8/ Abb.42, Proben Schm46_1 vs. Schm46_2, Zellpräparation & Messung an Luft). Da die Elektrodenabstände in den benutzten Solargeweben (Tab.7, ca. 100 μm) kleiner als in den Faden-Faden-Solarzellen auf Ag-Draht in Tab.8 (ca. 0.1 - 0.3 mm) waren, ist ein ähnlicher Wirkungsgrad von wenigstens 1% in einem voll-textilen Solargewebe mit platinisierter Gegenelektrode bei unserem derzeitigen Arbeitsstand zu erwarten. Erste technologische Vorversuche zur Platin-Abscheidung auf Textil beim Partner in Greiz zeigten, dass dies prinzipiell z. B. durch Fadengalvanisierung machbar ist. Weitere Möglichkeiten zur Wirkungsgradsteigerung ergeben sich aus der Tatsache, dass alle in diesem Kapitel beschriebenen Zellen unverkapselt waren und an Luft präpariert & gemessen wurden, außerdem kann natürlich jederzeit von übertragbaren Fortschritten der Farbstoffsolarzellen auf Glas (Lichtabsorber, Elektrolyte, Lochleiter, ZnO etc.) profitiert werden.

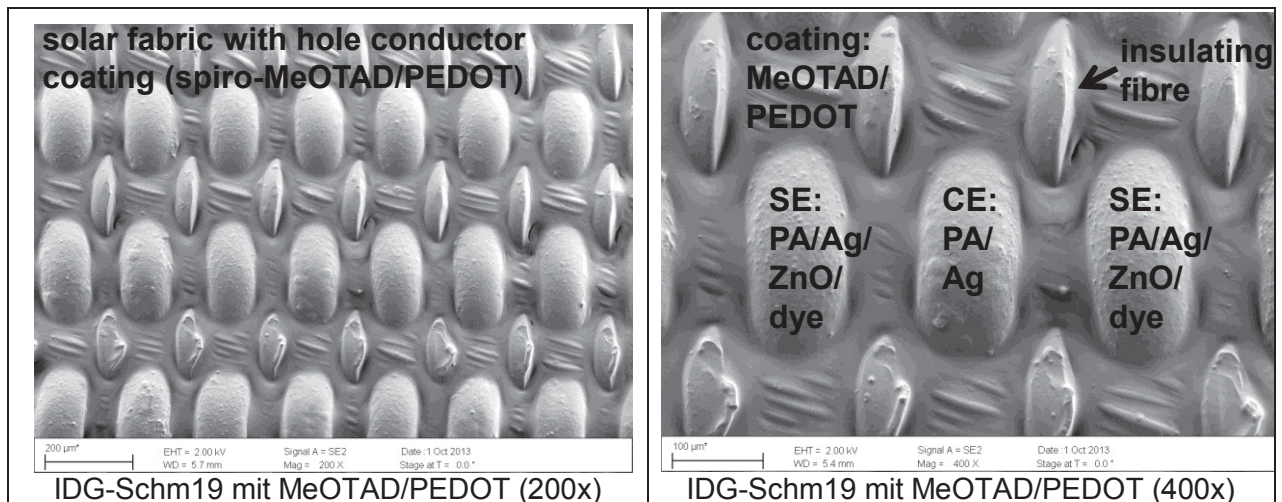


Abb.39 REM-Draufsicht auf ein textiles Solargewebe mit interdigital angeordneten Elektroden basierend auf versilberten Polyamid (PA) Monofilamenten als Solar- (SE: PA/Ag/ZnO/Dye DN216) & Gegenelektrode (CE: PA/Ag) flächig beschichtet mit Lochleiter Festelektrolyt (spiro-MeOTAD/ PEDOT:PSS, Probe IDG-Schm19)

Dies ist ein positives & optimistisches Ergebnis, auch im Vergleich zum Stand der Literatur, da in aktuellen Reviews aus 2012 & 2013 mehrheitlich Titan-, Edelstahl-, Platin-, Silber- oder Kupferdrähte für Solarzellen in Fadengeometrie verwendet wurden, fast immer in Kombination mit TiO_2 (inklusive Sinterschritt bei 400-450°C) und Iodid/Triiodid-haltigen Flüssigelektrolyten, die für eine reale Applikation im Textil keine praktikable Lösung darstellen. In 2 Arbeiten zu Farbstoffsolarzellen auf textilen Fasersubstraten (kein Draht oder Edelstahl) wurden Carbonfasern (CF) bzw. CNT-Fasern (Carbon Nanotube) verwendet, jedoch wieder mit zu sinterndem TiO_2 und nitrilhaltigem Flüssigelektrolyt in einer versiegelten Kapillare ($\eta = 1.9\%^{54}$, CF beidseitig) bzw. unter Benutzung von FTO-Glasträgern ($2.6\%^{55}$, CNT Faser auf FTO-Glas gesponnen & Sintern, CE: FTO-Glas/Pt, Flüssigelektrolyt). D. h. auch hier ist man noch nicht bei wirklich textilen Devices. Allerdings ist die Auswahl an für Elektroden geeigneten Textilfasern nicht groß, so dass Carbonfasern bzw. CNT-Fasern

⁵⁴ X. Cai, S. Hou, H. Wu, Z. Lv, Y. Fu, D. Wang, C. Zhang, H. Kafafy, Z. Chu, D. Zou, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 125

⁵⁵ T. Chen, L. Qiu, Z. Cai, F. Gong, Z. Yang, Z. Wang, H. Peng, Nano Lett. 12 (2012) 2568

aufgrund ihrer sehr guten Leitfähigkeit prinzipiell zu den geeigneten Kandidaten gehören, obwohl sie preislich natürlich nicht so günstig sind wie metallisierte Chemiefasern.

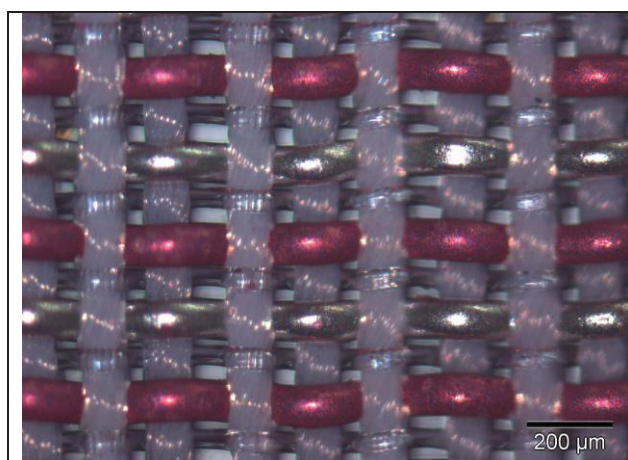
Insofern ist der im Projekt gelungene Ansatz zur (nach unserem Kenntnisstand erstmaligen) Realisierung von funktionierenden voll-textilen Solargeweben auf Basis organischer Farbstoffsolarzellen vom Grätzel-Typ unter Verzicht auf Hochtemperatur-Sinterschritte, ohne Flüssigelektrolyte, mit Zellprozessierung unter normalen Umgebungsbedingungen unter Verwendung metallisierter Chemiefasern statt Metalldrähten/ Metallgeweben als ein hoffnungsvolles Ergebnis zu bewerten, da sich viele Ansatzpunkte zur Weiterentwicklung bieten & die Mikrosystemtechnik im Bereich Smart Textiles breite Anwendungsmöglichkeiten bietet.

Tab.7 Zellparameter von textilen Farbstoffsolarzellen (interdigitale Solargewebe bzw. Faden-Faden Device) mit Polyamid/Ag/ZnO/Dye DN216/Elektrolyt/Ag/Polyamid und Lochleiter Festelektrolyten (spiro-MeOTAD) bzw. neuen Iodid/Triiodid-freien $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ Gelelektrolyten auf optimierten ZnO-Schichten aus O_2 -gesättigter ZnCl_2 -Lösung (nano-ZnO in Gegenwart von Tensiden, Elektrodenabstand im Gewebe 100 μm / in Faden-Faden-Zelle 0.3-1.5 mm, Gewebe A = 215-263 mm^2 , reine Solarelektrode A = 56 - 77 mm^2 - Länge 2 – 2.5 cm, Faden-Faden-Zelle A = 4 mm^2 mit Länge 1.6 cm, P_{IN} : 100 mW/cm^2 , Präparation & Messung an Luft)

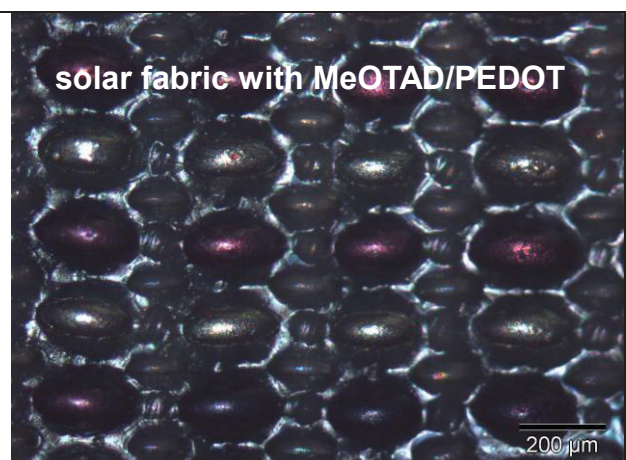
sample	Isc [mA/cm^2]	Voc [mV]	FF	$\eta_{\text{AM1.5}}$ [%]
solar fabric with MeOTAD as hole conductor				
IDG-Schm25	0.01	534	0.33	0.002*)
	0.02	534	0.33	0.004**)
solar fabric with MeOTAD/ PEDOT as hole conductor				
IDG-Schm25	0.23	389	0.33	0.03*)
	0.65	389	0.33	0.08**)
solar fabric with $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ gel electrolyte (PVDF-HFP as gelator in PC/EC)				
IDG-Schm21	0.90	583	0.32	0.17*)
	3.38	583	0.32	0.63**)
IDG-Schm24	0.56	614	0.28	0.10*)
	2.15	614	0.28	0.37**)
fibre-fibre cell with $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ gel electrolyte (PVDF-HFP as gelator in PC/EC)				
Schm28_1 (SE: Elitex,				
CE: Bekinox/Pt)	2.33	277	0.23	0.15 **)

*) calculated with full fabric area

**) calculated with photoactive solar electrode area



IDG-Schm25 ohne Elektrolyt (50x)



IDGSchm25 mit Lochleiter (50x)

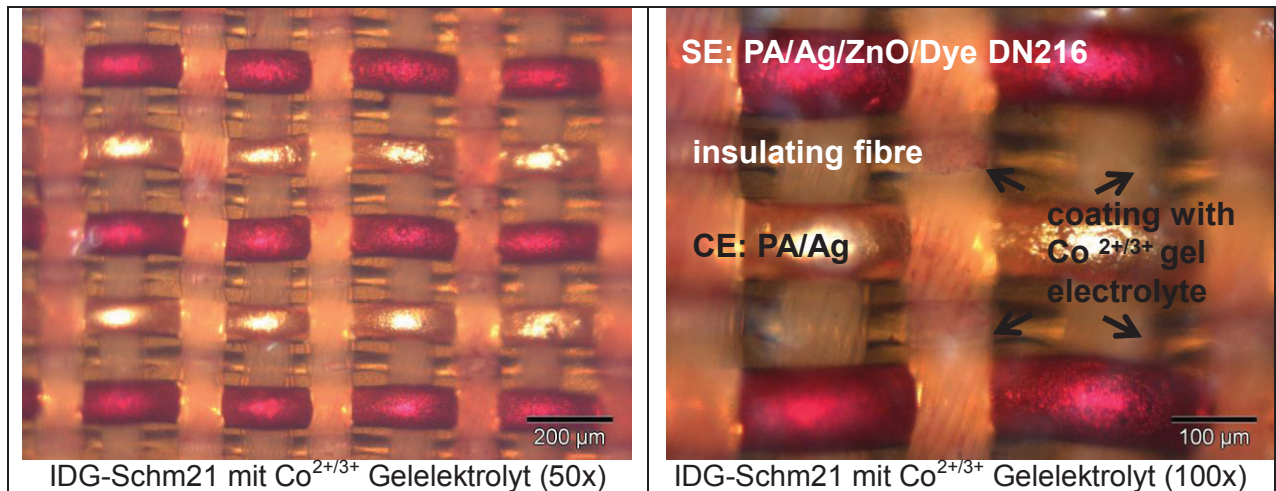


Abb.40 Lichtmikroskopie an voll-textilen Demonstratoren realisiert als Solargewebe mit interdigitalen Elektroden basierend auf versilberten Polyamid (PA) Monofilamenten als Solar- (SE: PA/Ag/ZnO/Dye DN216) & Gegenelektrode (CE: PA/Ag) beschichtet mit Lochleiter Festelektrolyt (spiro-MeOTAD/ PEDOT:PSS, Probe IDG-Schm25 oben rechts, s. Tab.7) bzw. neuartigen transparenten $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ Gelelektrolyten (Probe IDG-Schm21, unten, s. Tab.7)

Tab.8 Zellparameter von Faden-Faden Farbstoffsolarzellen auf Ag-Draht (\varnothing 250 μm)/ ZnO/ Dye DN216 Solarelektroden mit neuen Iodid/Triiodid-freien $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ Gelelektrolyten auf optimierten ZnO-Schichten aus O_2 -gesättigter ZnCl_2 -Lösung (nano-ZnO in Gegenwart von Tensiden, Elektrodenabstand 0.3 – 1 mm Länge: 25/ 22/ 23 mm, A: 6.5/ 5.72/ 5.98 mm^2 , P_{IN} : 100 mA/cm^2 , Präparation & Messung an Luft)

sample	I_{sc} [mA/cm^2]	V_{oc} [mV]	FF	$\eta_{\text{AM1.5}}$ [%]
$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ gel electrolyte (PAN as gelator in PC/EC)				
Schm46_1 (CE: Bekinox/Pt)	3.56	562	0.49	0.98
Schm46_2 (CE: Ag)	2.55	467	0.23	0.27
$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ gel electrolyte (PVDF-HFP as gelator in PC/EC)				
Schm46_3 (CE: Bekinox/Pt)	3.45	546	0.46	0.87

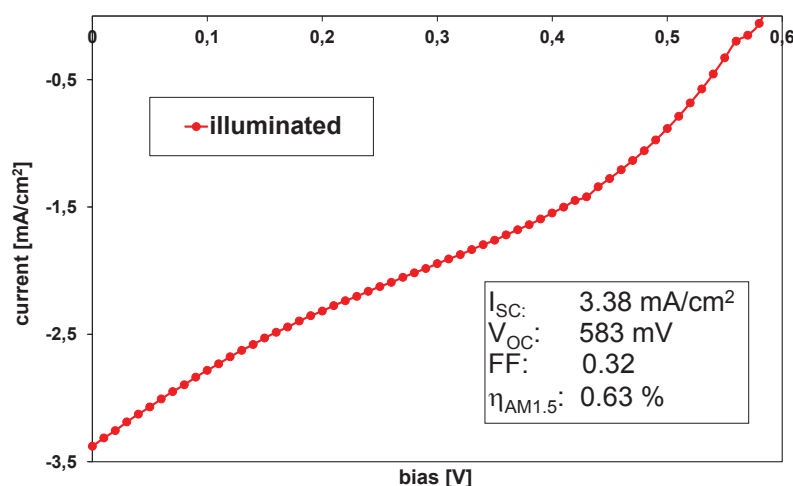


Abb.41 I-U-Kennlinie eines voll-textilen interdigitalen Solargewebes aus Chemiefasern mit Polyamid/Ag/ZnO/Dye DN216/ $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ Gelelektrolyt/Ag/Polyamid (Elektrodenabstand & \varnothing ca. 100 μm - Länge 25 mm, Solarelektrode A: 70 mm^2 , P_{IN} : 100 mA/cm^2 , Präparation & Messung an Luft, Probe IDG-Schm21 s. Abb.40/ Tab.7)

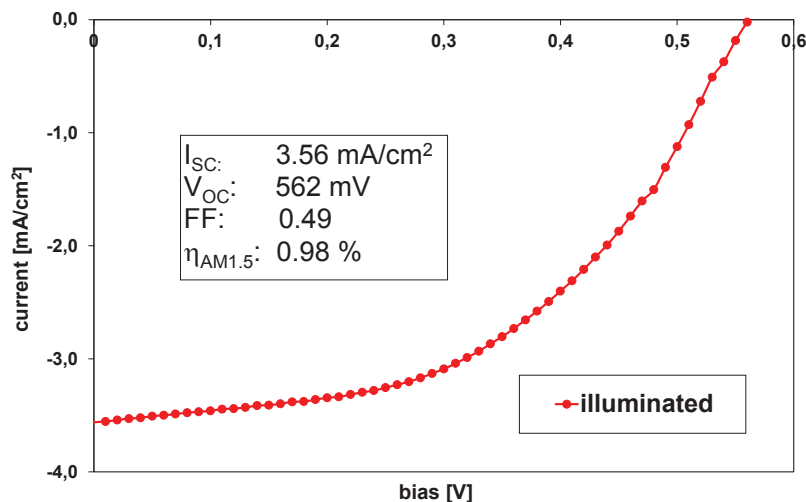


Abb.42 Verbesserte I-U-Kennlinie einer Ag-Draht (250 µm)/ZnO/DN216/ Co^{2+/3+} Gelelektrolyt/ Pt/Bekinox Faden-Faden-Farbstoffsolarzelle durch eine im Unterschied zu den Interdigitalgeweben in Tab.7 & Abb.40/ 41 hier testweise platinisierte Gegenelektrode (Edelstahlmultifilamente, Elektrodenabstand 0.3 - 1 mm - Länge 25 mm, A: 6.5 mm², P_{IN}: 100 mW/cm², Präparation & Messung an Luft, Probe Schm46_1 s. Tab.8)

2.1.5. Aufbau von Faden-Faden-Farbstoffsolarzellen & Demonstratormodulen mit Iodid/Triiodid-haltigen Gelelektrolyten auf Elektroden mit korrosionsbeständigen Ventilmetallen (Konzept B) (AP B2.3, B6.3, E2.3, E3.3)

Im Konzept B sollte die zu erwartende Wechselwirkung der Silberelektrodenoberfläche mit dem zur Regeneration des angeregten Absorberfarbstoffes im Gelelektrolyten enthaltenen J⁻/J₃Redoxpaar (s. Abb.1) verhindert werden (weil unerwünschte Korrosionen wären die Folge), indem vor Abscheidung der farbstoffsensibilisierten ZnO-Schichten auf die metallisierten Polyamid-Fadenelektroden (ELITEX®) eine schützende Passivierung mittels Ventilmetallen (z. B. Aluminium, Tantal, Wolfram) aufgebracht wird. Das erlaubt, im Unterschied zu Konzept A, in den Solarzellen eine Kombination mit Iodid/Triiodid-haltigen Gelelektrolyten. Der Vorteil gegenüber einem Lochleiter-Festelektrolyt ist, dass der Ladungstransport hierbei durch Ionendiffusion statt auf ca. 10 nm Diffusionslänge limitierte Hopping-Prozesse erfolgt. Dadurch werden größere Elektrodenabstände, welche ja in textilen Solarzellen kaum vermeidbar sind (ca. 100 µm), besser toleriert.

Die Deposition der Ventilmetalle auf den versilberten Polyamidfilamenten war Aufgabengebiet des Partners an der TU Clausthal-Zellerfeld (AG Prof. Endres) und sollte dort elektrochemisch aus ionischen Flüssigkeiten erfolgen. Die Abscheidung von Aluminium auf Elitex-Monofilamenten ist im Teilbericht der TU Clausthal dargestellt. Parallel zu den dort laufenden Arbeiten wurden als Modellsubstrate in Giessen ZnO/Dye Solarelektroden (Farbstoffe: D149, DN216 oder D285, Abb.6) auf Alu-Draht (Ø 250 µm) präpariert. Die ZnO Deposition erfolgte wiederum elektrochemisch. Am TITK wurde mit derartigen Proben der Aufbau von Faden-Faden-Solarzellen versucht in der Konfiguration Al-Draht (250 µm)/ZnO/ Dye/ Gelelektrolyt EL65P mit Bekinox®/Pt als Gegenelektrode.

Als Gelelektrolyt wurde im Konzept B der Iodid/Triiodid-haltige Redox-Gelelektrolyt EL65P verwendet basierend auf 1-Propyl-3-methylimidazoliumiodid (PMII), Iod, 11.9 Ma.-% Polyacrylonitril (PAN) in Propylen-/Ethylencarbonat (PC/EC). Die Bekinox®/Pt Gegenelektrode bestand aus einem Edelstahlmultifilament (2 verdrehte Bündel zu je 275 Monofilamenten mit je 12 µm Durchmesser), welches am TITK durch Tauchbeschichtung mit einem Platinprecursor mit anschließendem Sinterschritt platinisiert wurde. Der Gelelektrolyt wurde jeweils heiß auf die Faden-Faden-Konstruktion aufgetragen.

Alle Zellen zeigten eine erhebliche Dunkelspannung von 0.6 – 1 V und unter dem Sonnensimulator keinerlei Photoeffekt. Das trat auch auf, wenn man die Bekinox®/Pt Gegenelektrode durch Al-Draht/Pt ersetzte (Probe Al32). Es konnten keine funktionierenden Solarzellen erhalten werden. Blindproben Al-Draht (ohne ZnO) vs. Al-Draht/Pt bzw. vs.

Bekinox/Pt mit Gelelektrolyt besaßen gleichfalls 1 V Dunkelspannung. Dagegen trat dieser Effekt bei Al-freien Blindproben Bekinox vs. Bekinox/Pt und Ag-Draht vs. Ag-Draht/Pt in der Weise nicht auf.

Es ist anzunehmen, dass hierbei der stark unedle Charakter und die Stellung von Aluminium in der Spannungsreihe der Metalle eine große Rolle spielt, vermutlich baut man eine Art galvanisches Element bei dieser Materialkombination. Außerdem ist die erneute Bildung einer Oxidschicht zwischen ZnO und Aluminium nach der ZnO-Deposition quasi unvermeidlich, da ein vollständig inertes Processing und Transportieren von Elektroden und Solarzellen aufgrund der in diesem Projekt benutzten Technologien nicht realisierbar war.

Über Probleme von Aluminiumelektroden in Farbstoffsolarzellen wird auch in der Literatur berichtet. So berichten Kyaw et al.⁵⁶ in Farbstoffsolarzellen mit ZnO/Dye-Schichten auf metallisierten Substraten kombiniert mit transparenten Toplektroden, dass bei Verwendung von Aluminium unter der ZnO/Dye Schicht keine funktionierenden Solarzellen erhalten werden. Es wird angenommen, dass sich eine Aluminiumoxidschicht bildet, deren Austrittsarbeit stark erniedrigt ist (-1.6 eV), so dass eine hohe Injektionsbarriere für den Elektronenfluss vom Leitungsband des ZnO ins Aluminium entsteht.

Ähnliches diskutieren Kang et al.⁵⁷ für Farbstoffsolarzellen mit direktem Kontakt von TiO₂- und Aluminiumschichten, was in den Zellen zu niedrigen Photoströmen bzw. starken Leckströmen und zu J₂-induzierter Korrosion führt.

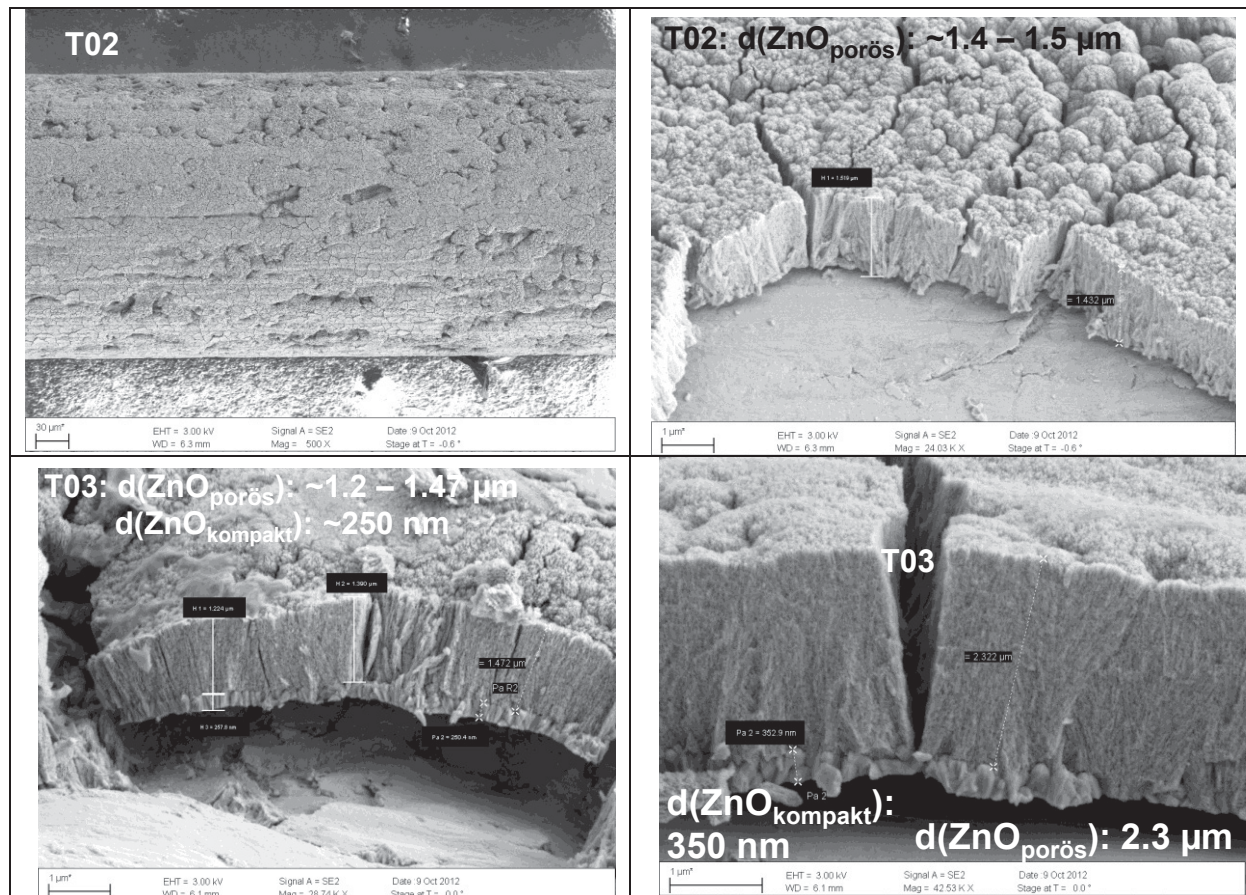


Abb.43 REM-Aufnahmen an Ta-Draht (250 µm)/ZnO_{kompakt}/ZnO_{porös}/Dye DN285 Modellelektroden mit elektrochemischer ZnO-Deposition aus ZnCl₂ (Uni Giessen) verwendet für Tests in Faden-Faden-Solarzellen mit Gelelektrolyt EL65P10 (Wirkungsgrad 0.95 – 1.01%, CE: Bekinox/Pt oder Carbonfaser/Pt, Probenserie T01-T05 s. ZB 15.02.13)

⁵⁶ A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, J. L. Zhao, J. X. Wang, D. W. Zhao, X. F. Wei, X. W. Liu, H. V. Demir, T. Wu, J. Phys. D: Appl. Phys. **44** (2011) 045102, doi:10.1088/0022-3727/44/4/045102

⁵⁷ M. G. Kang, N.-G. Park, K. S. Ryu, S. H. Chang, K.-J. Kim, Chemistry Letters **34** (6) (2005) 804-805

Basierend auf den übereinstimmenden Ergebnissen am TITK und der Uni Giessen erschien daher bei Konzept B die weitere Verwendung von Aluminium als Ventilmetal unter dem Aspekt einer erfolgreichen Prozessierung von textilen Farbstoffsolarzellen im Rahmen der Projektlaufzeit nicht zielführend. Tantal als Ventilmetal sah dagegen in Vorversuchen beim Partner in Giessen hoffnungsvoller aus. Deshalb wurde als Alternative auf Tantaldraht ausgewichen und darauf elektrochemisch ZnO mit anschließender Farbstoffsensibilisierung gebracht.

Die ersten Teilergebnisse auf Ta-Draht (\varnothing 250 μ m) sind im Zwischenbericht vom 15.02.13 (Kap.4.2, Proben T01 – T05) dargestellt. In dem Fall wurden in Giessen sowohl die kompakte als auch die poröse ZnO-Schicht potentiostatisch aus ZnCl_2 abgeschieden. In den REM-Aufnahmen (Abb.43) ist an aufgebrochenen Stellen teilweise die zwischen Tantal und nano-ZnO befindliche dünne ZnO Blocking Layer erkennbar. Die ZnO-Dicken variieren für diese Probenserie zwischen 1 – 2.4 μ m für den porösen und 220 – 350 nm für den kompakten Film. In dem Übersichtsbild (Abb.43 oben links) erkennt man eine insgesamt relativ rissige ZnO Struktur.

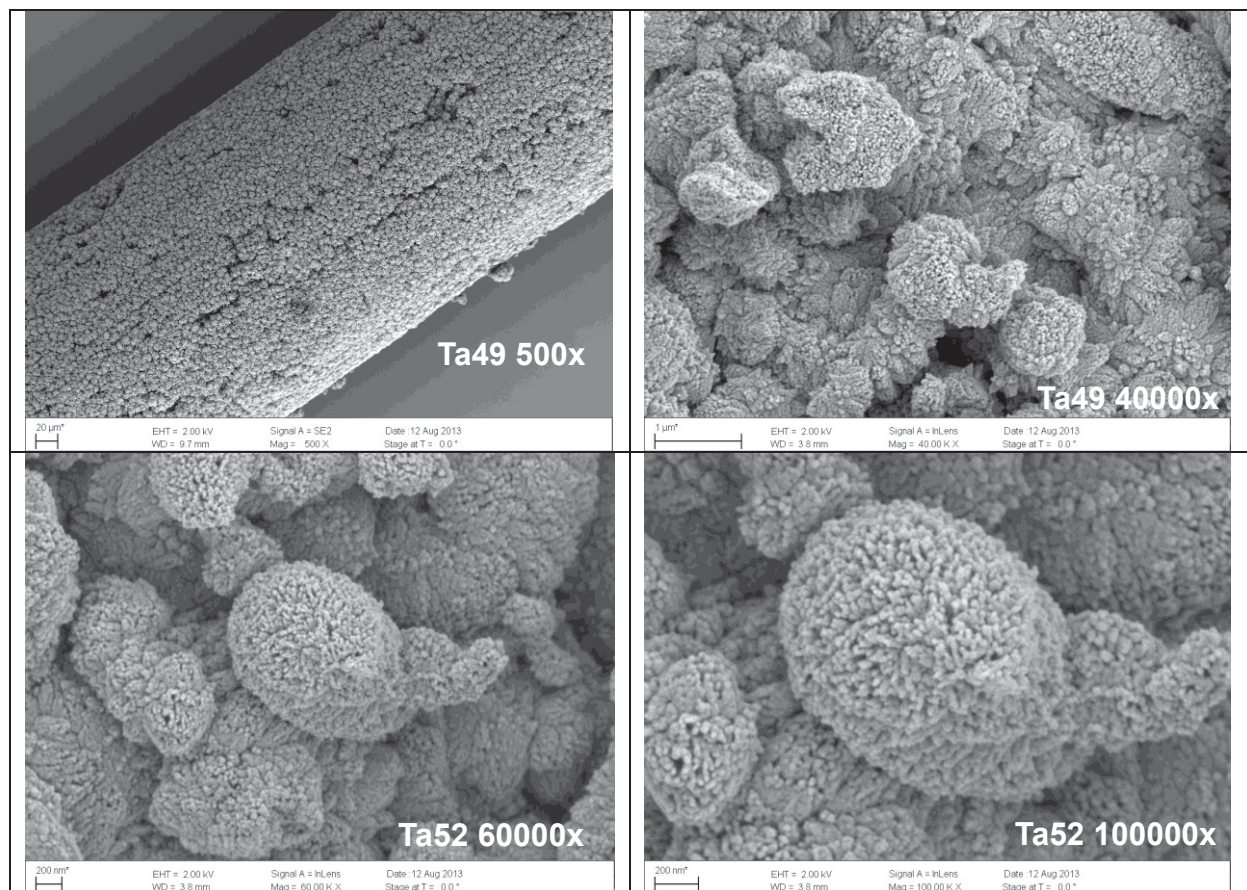


Abb.44 REM-Aufnahmen an Ta-Draht (250 μ m)/ZnO/Dye DN285 Modellelektroden mit gepulster ZnO-Deposition aus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Uni Giessen) verwendet für Tests in Faden-Faden-Solarzellen mit Gelelektrolyt EL65P15 (Serie Ta49-Ta54, s. Tab.10)

Im Folgenden wurde in Giessen versucht, die Morphologie & Dicke der ZnO-Filme auf Ta-Draht zu verbessern. Tab.9 zeigt die Zellparameter von 4 Faden-Faden-Solarzellen, bei denen das Handling bei der Präparation der ZnO Blocking Layer (aus ZnCl_2) jeweils variiert wurde. Als Gegenelektrode kamen wieder platinisiertes Bekinox® (Edelstahlmultifilamente) und als Gelelektrolyt der in Konzept B standardmäßig eingesetzte Iodid/Triiodid-haltige Redoxelektrolyt basierend auf PMII (1-Propyl-3-methylimidazoliumiodid), Iod, PAN (Polyacrylonitril) als Gelator in Propylen-/Ethylencarbonat (PC/EC) zum Einsatz. Im Vergleich zur oben erwähnten ersten Solarzellenserie T01-T05 gelingt eine Wirkungsgradsteigerung auf 1.45% (Ta45), wobei bei beiden Probenpaaren die Solarelektroden mit der kürzer

abgeschiedenen kompakten ZnO-Schicht die etwas besseren Zelleffizienzen liefern (Tab.9). Die zugehörigen REM-Aufnahmen in Abb.44 zeigen eine positiv veränderte Morphologie im Vergleich zu den Proben in Abb.43, die Ta-Drähte sind vollständig und sehr homogen beschichtet & die ZnO-Filme nicht mehr rissig.

In den Faden-Faden-Solarzellen in Tab.10 wurde dagegen für alle Proben gleichermaßen das poröse ZnO gepulst aus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ abgeschieden. Bei den Serien Ta49/Ta50 vs. Ta52/Ta53 kam der Gelelektrolyt vergleichend mit & ohne Zusatz von 0.1m LiTf_2N (= Lithium(trifluoromethyl)sulfonyl)amid oder Lithium(trifluoromethansulfonyl)imid) zum Einsatz (Bekinox/Pt als Gegenelektrode lag parallel zur Solarelektrode). Mit dem Li^+ Additiv ist kein markanter Unterschied in den Zellparametern zu beobachten, Füllfaktor (FF) & Kurzschlussstromdichte I_{SC} liegen ähnlich, die Leerlaufspannungen (V_{OC}) sind ohne Li-Salz 40 - 50 mV höher. Probe Ta49 realisierte im Projektverlauf letztlich den besten Wirkungsgrad einer Faden-Faden Farbstoffsolarzelle in Konzept B (I_{SC} : 6.43 mA/cm^2 , V_{OC} : 649 mV, FF: 0.43, $\eta_{\text{AM1.5}}$: 1.79%).

Tab.9 Zellparameter von Faden-Faden Farbstoffsolarzellen auf Ta-Draht (\varnothing 250 μm)/ ZnO/ Dye DN285 Solarelektroden mit Iodid/Triiodid-haltigem Gelelektrolyt EL65P15 (PMII, J_2 , PAN in PC/EC) auf unterschiedlich präparierten ZnO Blocking Layer (poröses ZnO gepulst aus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ Lösung, CE: Bekinox/Pt, Elektrodenabstand 0.3 – 1 mm - Länge 19/ 9/ 17/ 16 mm, A: 4.94/ 2.34/ 4.42/ 4.16 mm^2 , P_{IN} : 100 mA/cm^2 , Präparation & Messung an Luft)

sample	I_{SC} [mA/cm^2]	V_{OC} [mV]	FF	$\eta_{\text{AM1.5}}$ [%]
blocking layer (BL) from $\text{ZnCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$: 100 s (Ta45) or 200 s (Ta46) at -1.06 V				
Ta45_1_h2	5.53	608	0.43	1.45
Ta46_1_h2	5.61	598	0.40	1.34
BL from $\text{ZnCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$: 20 s at -1.2 V, 100 s (Ta47) or 200 s (Ta48) at -1.06 V				
Ta47_1_h2	5.20	605	0.39	1.23
Ta48_1_h2	4.35	625	0.39	1.06

Tab.10 Zellparameter von Faden-Faden Farbstoffsolarzellen auf Ta-Draht (\varnothing 250 μm)/ ZnO/ Dye DN285 Solarelektroden mit Iodid/Triiodid-haltigem Gelelektrolyt EL65P15 (PMII, J_2 , PAN in PC/EC, mit vs. ohne LiTf_2N) auf gepulst abgeschiedenem nano-ZnO aus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ Lösung, CE: Bekinox/Pt, Ta49-Ta53 CE parallel, Elektrodenabstand 0.3 – 1 mm - Länge 22/ 21/ 19/ 20 mm, A: 5.72/ 5.46/ 4.94/ 5.20 mm^2 ; Ta51-Ta54 CE umwunden, Elektrodenabstand 0.1 – 0.5 mm - Länge 33/ 21 mm, A: 8.58/ 5.46 mm^2 , P_{IN} : 100 mA/cm^2 , Präparation & Messung an Luft)

sample	I_{SC} [mA/cm^2]	V_{OC} [mV]	FF	$\eta_{\text{AM1.5}}$ [%]
CE: Bekinox/ Pt, gel electrolyte EL65P15 (without LiTf_2N)				
Ta49_1_h2	6.43	649	0.43	1.79
Ta50_1_h2	6.04	647	0.43	1.68
CE: Bekinox/ Pt, gel electrolyte EL65P15-Li (with 0.1m LiTf_2N)				
Ta52_1_h2	6.23	613	0.46	1.76
Ta53_1_h2	5.73	603	0.44	1.52
SE twisted by CE (Bekinox/ Pt), gel electrolyte EL65P15 (without LiTf_2N)				
Ta51_1_h2	2.94	618	0.33	0.60
Ta54_1_h2	3.05	626	0.28	0.54

Bei den Zellen Ta51/Ta54 (Tab.10) enthielt der Gelelektrolyt kein zusätzliches LiTf_2N , jedoch lag in dieser Geometrie die Gegenelektrode nicht parallel zur Solarelektrode sondern umwickelte diese locker in relativ großen Windungen ähnlich wie in Abb.37 dargestellt (allerdings wurden hier platinisierte Edelstahlmultifilamente benutzt). Der Kontakt der

Gegenelektrode ist in dieser Geometrie offensichtlich nicht effektiv genug, was die niedrigeren Kurzschlussstromdichten und schlechteren Füllfaktoren im Vergleich zu Ta49-Ta53 (Tab.10) belegen (dadurch Wirkungsgrad niedriger als bei parallel angeordneter Gegenelektrode).

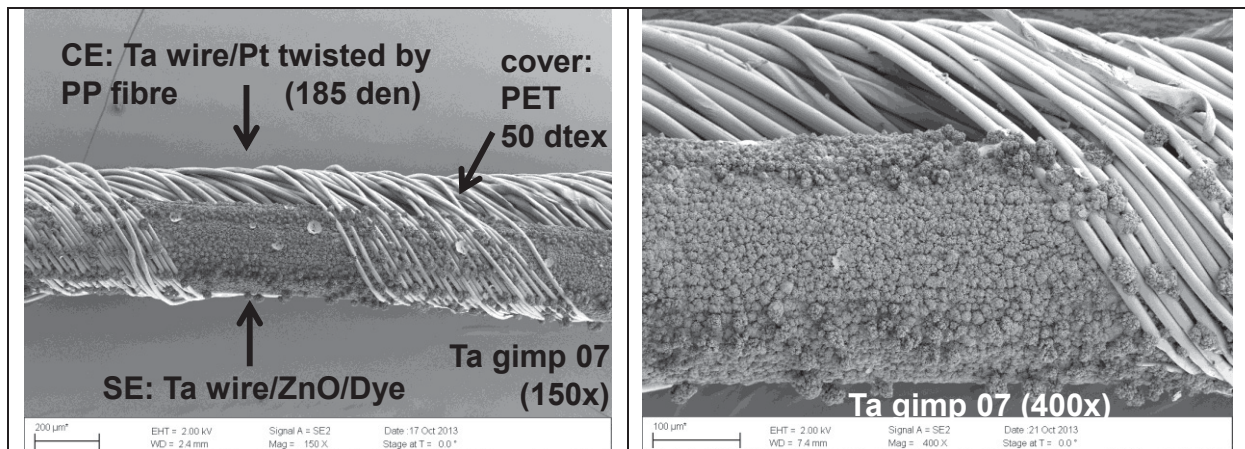


Abb.45 REM-Aufnahmen einer Farbstoffsolarzelle in Gimpenkonstruktion auf Ta-Draht Elektroden (\varnothing 250 μ m): Solar- & Gegenelektrode liegen eng parallel zueinander, die im Bild (links) hinten befindliche Ta/Pt Gegenelektrode ist dicht mit einem Isolationsfaden (Polypropylenfaser) umwickelt & soll Kurzschluss zwischen beiden Elektroden vermeiden (der PET Mantel dient nur zur mechanischen Stabilisierung)

Zwecks Aufbau eines Faden-Faden Demonstratormoduls wurden in einer im Vorgängerprojekt TexSolar bereits entwickelten Gimpen-Zellgeometrie entsprechende Zellen auf Ta-Draht bei den Partnern in Greiz & Gießen präpariert. Bei „Gimpen“ handelt sich um einen Begriff aus der Textilverarbeitung, bei dem ursprünglich eine feine Zierschnur (Seele) dicht mit hochwertigem Material wie Seide oder Metallfäden umwickelt wird. In Abb.45 bestehen beide Elektroden aus Tantal draht, auf die Solarelektrode wurde (nach dem Gimpenbau) analog elektrochemisch ZnO (gepulst aus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ Lösung) gebracht & mit Farbstoff DN285 sensibilisiert. Die Gegenelektrode wurde am TITK via Tauchbeschichtung platinisiert. Sie liegt eng parallel zur Solarelektrode und ist dicht mit einem Isolationsfaden (Polypropylenfaser) umwickelt, um einen Kurzschluss zwischen beiden Elektroden zu verhindern. Der das Gesamtkonstrukt locker umwickelnde PET Mantel bestehend aus einem Polyester multifilament dient nur zur mechanischen Stabilisierung, schmälert allerdings die aktiv Licht absorbierende Elektrodenfläche.



Abb.46 Am TITK präpariertes Demonstratormodul aus 6 in Reihe geschalteten Gimpen-Farbstoffsolarzellen (Aufbau s. Abb.45) mit einer Digitaluhr als Verbraucher bzw. einer ca. 3 V liefernden Modulspannung (jeweils unter Sonnenlicht, Aufbau & Messung an Luft, Zellkonfiguration Ta-Draht/ZnO/Dye DN285/Gelelektrolyt EL65P17/ PP Filament/Pt/Ta-Draht)

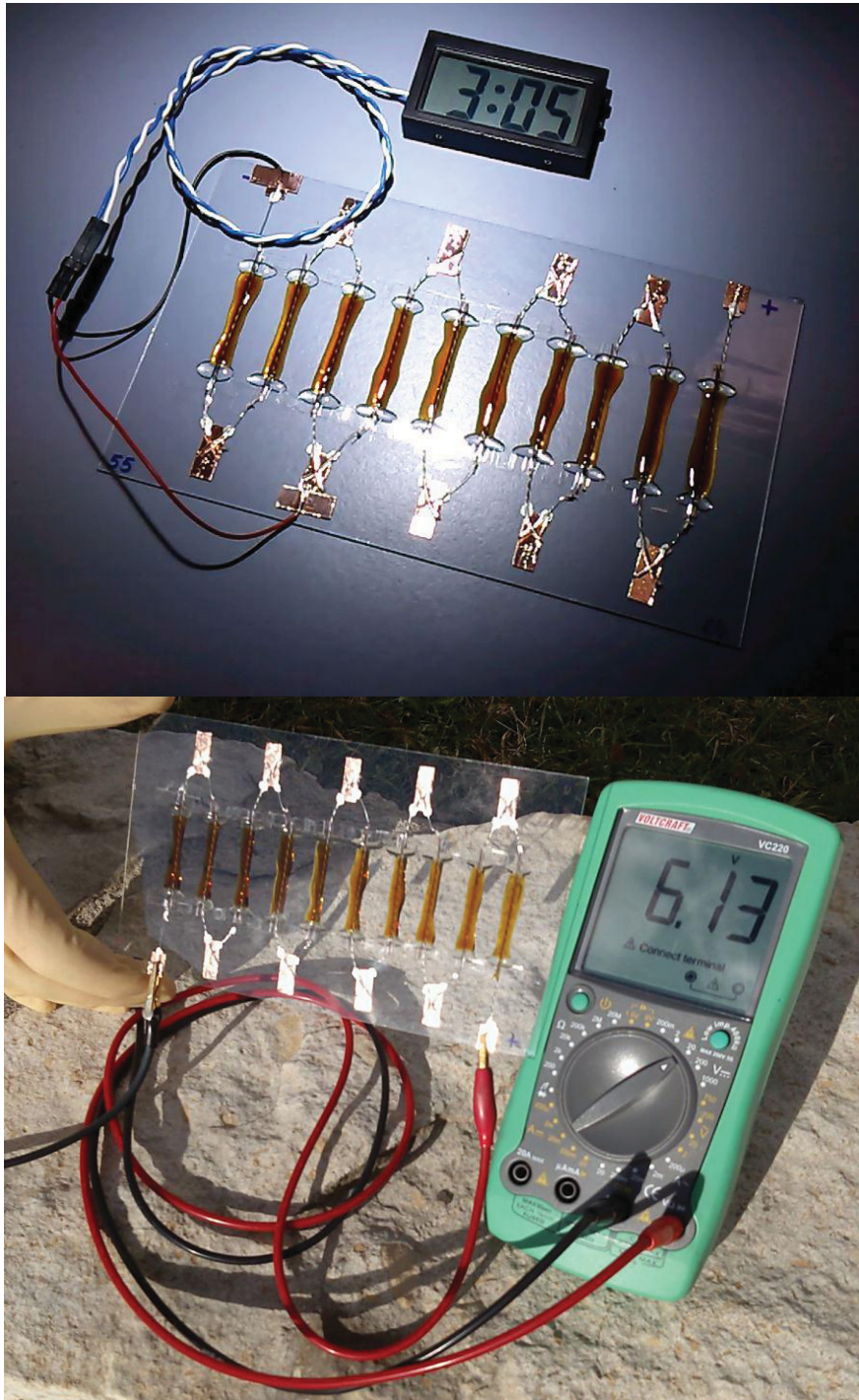


Abb.47 Am TITK aufgebautes Demonstratormodul aus 10 in Reihe geschalteten Faden-Faden Farbstoffsolarzellen mit einer Digitaluhr als Verbraucher (oben, unter LED-Licht) bzw. einer im natürlichen Sonnenlicht mehr als 6 V liefernden Modulspannung (unten, Präparation & Messung unverkapselt an Luft, Zellkonfiguration: Ta/ZnO/Dye DN285/Gelelektrolyt EL65P19/Pt/Bekinox)

Eine derartige Farbstoffsolarzelle in Gimpenkonstruktion lässt sich neben Solargeweben (Kap.2.1.4, Abb.40) prinzipiell sehr gut voll-textil weiterentwickeln (& wurde von uns bereits auf Basis von Edelstahlmultifilamenten mit 2.1 % Wirkungsgrad für Flüssigelektrolyt/ 0.74% mit Gelelektrolyt im Vorgängerprojekt TexSolar realisiert).

Das mit 6 Tantal-Gimpen (in Reihe geschaltet) erhaltene Faden-Faden Solarzellenmodul kombiniert mit hochviskosem Iodid/Triiodid-haltigem Gelelektrolyt (EL65P17, Zusammensetzung analog EL65P15) konnte eine Digitaluhr betreiben und ergab 3.25 V

Modulspannung (Abb.46). Leider waren die Zellparameter der Einzelzellen deutlich schlechter als bei den Faden-Faden-Zellen auf Ta-Draht in Tab.10 (Ta49-Ta53). Dadurch lagen die Modulparameter in Summe nur bei I_{SC} : 0.38 mA/cm², V_{OC} : 3.25 V, FF: 0.10, $\eta_{AM1.5}$: 0.12% (A_{gesamt} : 52.78 mm², Elektrodenlänge pro Zelle 32 – 37 mm). Die beste Einzelzelle (Gimpe 6) zeigte I_{SC} : 1.17 mA/cm², V_{OC} : 547 mV, FF: 0.24, $\eta_{AM1.5}$: 0.15% (A : 9.62 mm², Elektrodenlänge 37 mm). Gründe können z. B. in den auf Ta-Gimpen aus Zeitgründen nicht mehr optimierten ZnO-Filmen liegen.

Deshalb wurde am TITK zusätzlich ein Demonstratormodul bestehend aus 10 in Reihe geschalteten Faden-Faden-Solarzellen (Ta55- Ta64) analog den Bedingungen für Ta49/Ta50 (Tab.10) auf 250 μ m Ta-Draht Solarelektroden (SE) präpariert & mit durch Dipcoating platinisierten Edelstahlmultifilamenten (Bekinox, parallel zur SE angeordnet) als Gegenelektrode sowie Gelelektrolyt EL65P19 (Zusammensetzung analog EL65P15) kombiniert. Dieses funktionierte deutlich besser als das Gimpenmodul und lieferte in Summe unter einem AM1.5 Solarsimulator einen Wirkungsgrad von $\eta_{AM1.5}$ = 0.91% (mit I_{SC} : 0.56 mA/cm², V_{OC} : 5.83 V, FF: 0.28, s. Abb.48, A_{gesamt} : 70.2 mm², Elektrodenlänge pro Zelle 26 – 28 mm, P_{IN} : 100 mA/cm²).

Im natürlichen Sonnenlicht wurden über 6 Volt Modulspannung erzielt, da in dem Fall vermutlich noch Streulicht mitgenutzt werden kann. Abb.47 zeigt dieses Modul, es wurde zur Demonstration der Funktionstüchtigkeit ebenso mit einer Digitaluhr als Verbraucher verbunden.

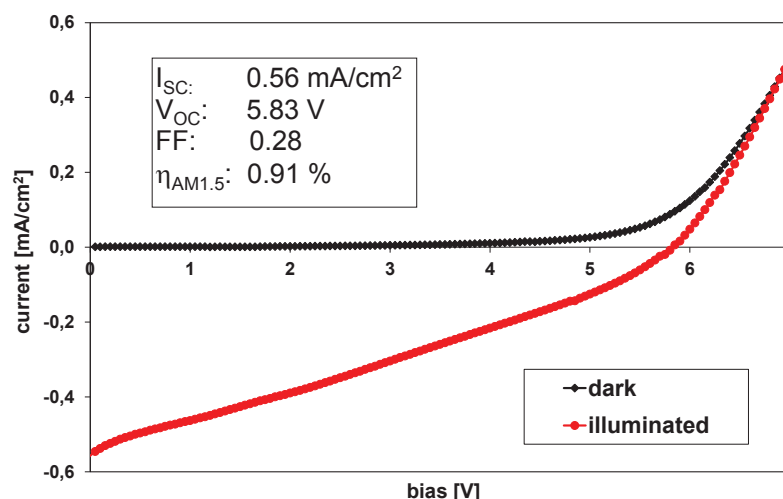


Abb.48 I-U-Kennlinie eines am TITK aufgebauten Demonstratormoduls aus 10 in Reihe geschalteten Ta-Draht (\varnothing 250 μ m)/ZnO/Dye DN285/Gelelektrolyt EL65P19/Pt/ Bekinox Faden-Faden-Farbstoffsolarzellen (Elektrodenabstand 0.3 - 1 mm - Länge pro Zelle 26 – 28 mm, A_{gesamt} : 70.2 mm², P_{IN} : 100 mA/cm², Präparation & Messung an Luft, Proben Ta55-Ta64)

Die besten Einzelzellen zeigten folgende Parameter:

Ta63 - I_{SC} : 5.72 mA/cm², V_{OC} : 594 mV, FF: 0.34, $\eta_{AM1.5}$: 0.16% (A : 7.02 mm², Elektrodenlänge 27 mm, P_{IN} : 100 mA/cm², Präparation & Messung an Luft).

Ta64 - I_{SC} : 6.34 mA/cm², V_{OC} : 594 mV, FF: 0.39, $\eta_{AM1.5}$: 0.13% (A : 7.02 mm², Elektrodenlänge 27 mm, P_{IN} : 100 mA/cm², Präparation & Messung an Luft).

Sie erreichen damit nicht die Bestwerte von Probe Ta49 (1.79%, Tab.10), so dass die aktuellen Reserven derzeit nicht ausgeschöpft wurden & Steigerungspotential besteht. Die im Modul deutlich niedrigeren Kurzschlussstromdichten (verglichen mit den Einzelzellen) sind u. a. Resultat der sich in Reihenschaltung aufsummierenden Zell- & Kontaktwiderstände.

Obwohl im Konzept B die tatsächliche Übertragung der erzielten 1.79% AM1.5 Wirkungsgrad in Faden-Faden-Solarzellen auf Ta-Draht (Ta49, Tab.10) auf wirkliche Textilfäden aus

Zeitgründen nicht mehr umsetzbar war, sind auch die in diesem Kapitel dazu beschriebenen Ergebnisse sehr positiv zu bewerten & stellen eine gelungene Performance Steigerung hinsichtlich der Faden-Faden Einzelzellen als auch im Faden-Faden Modul gegenüber dem Vorgängerprojekt TexSolar dar.

In der Ergebnisbewertung zu Konzept A (unter Abb.39, Kap.2.1.4) wurde bereits der Vergleich zum Stand der Literatur zu Solarzellen in Fadengeometrie gezogen, wo in Reviews aus 2012/ 2013 mehrheitlich Drähte aus Titan, Edelstahl, Platin, Silber oder Kupfer verwendet wurden (kein wirkliches Textilsubstrat), dabei meist mit gesintertem TiO₂ (statt elektrochemischem ZnO) und nitrilhaltigen Flüssigelektrolyten (statt hochviskosen Gelelektrolyten), was für eine reale Applikation im Textil beides keine praktikable Lösung darstellt.

Tantal ist natürlich unter den im Projekt als Elektrodenkorrosionsschutzschicht auf Textil ins Auge gefassten Ventilmetallen (Al, Ta, W) leider nicht so preiswert & einfach abzuschneiden wie Aluminium. Es kann aber, nach Aussage des Partners TU Clausthal-Zellerfeld, prinzipiell ebenso aus ionischen Flüssigkeiten elektrochemisch auf Textilfasern gebracht werden, jedoch erfordern Schichtdicken im Mikrometerbereich Fasern, die eine Temperaturdauerbeständigkeit von mindestens 200 °C (besser: 250 °C) aufweisen. Das schränkt die Materialauswahl an geeigneten Textilfasern deutlich ein.

Der Projektpartner berichtete auch, dass für das in Clausthal elektrochemisch abgeschiedene Aluminium (im Unterschied zu den in Faden-Faden-Solarzellen wenig erfolgreich getesteten kommerziellen Alu-Draht Substraten, s. Beginn Kap.2.1.5) keine Korrosion im Iodid/Triiodid-haltigen Elektrolyten beobachtet wurde. Wenn sich das mit funktionierenden Farbstoffsolarzellen auf elektrochemisch mit Alu-verstärkten Textilfasern als Elektroden bestätigen ließe, wäre das ein hoffnungsvoller Ansatz auf dem Weg zu voll-textilen Solarzellen.

2.1.6. Technologieversuche an Fadenbeschichtungsanlage (Konzept A & B, AP D2.3)

Das in klassischen glasbasierten Farbstoffsolarzellen übliche Aufputtern von Platin ist auf Fäden & Geweben keine effektive und anzustrebende Beschichtungstechnologie. Deshalb wurde am TITK zur Entwicklung eines textilen Gegenelektrodenfadens die Platinisierung von temperaturbeständigen & relativ gut leitfähigen Carbonfaser Rovings (CF, ca. 43 Ω/m) getestet. Nach gründlicher Ultraschallreinigung der Faserbündel in komplementären organischen Lösungsmitteln wurde eine Pt-Precursor Suspension auf die Fäden durch Tauchbeschichtung aufgebracht und anschließend zwecks Konvertierung in metallisches Platin auf einer Heizplatte gesintert. Die entstehenden Platinschichten auf den Rovings stellen sich in REM-Aufnahmen nicht als wirklich geschlossene Filme dar, aufgrund der großen Oberfläche reicht dies jedoch offensichtlich zur Realisierung der Farbstoffregeneration in der Solarzelle aus. Im EDX konnte eindeutig Pt detektiert werden.

Tab.11 Vergleich der Zellparameter von Faden-Faden Farbstoffsolarzellen mit Ta-Draht/ ZnO/Dye DN285 Solarelektroden und 2 verschiedenen Gegenelektroden auf Basis von Bekinox®/Pt vs. Carbonfaser Rovings/Pt (kompaktes & poröses ZnO elektrochemisch aus ZnCl₂, Gelelektrolyt EL65P10, Elektrodenabstand 0.1 – 1 mm - Länge 21/ 22/ 15/ 29 mm, A: 5.46/ 5.72/ 3.90/ 7.54 mm², P_{IN}: 100 mA/cm², Präparation & Messung an Luft)

sample	Isc [mA/cm ²]	Voc [mV]	FF	η _{AM1.5} [%]
CE: Bekinox/ Pt (stainless steel multifilaments)				
T03_1_h2_d1	4.30	613	0.36	0.95
T04_1_h2_d1	3.52	598	0.45	0.95
CE: carbon fibre rovings/ Pt				
T02_1_h2_d1	4.16	614	0.40	1.01
T05_1_h2_d1	4.39	633	0.34	0.95

Tab.11 zeigt anhand der Zellparameter in Faden-Faden Solarzellen mit Ta-Draht/ZnO/Dye DN285 Solarelektroden, dass die jeweils durch Precursor Tauchbeschichtung realisierten, zwei verschiedenen Faden-Gegenelektroden auf Basis von Bekinox®/Pt (Edelstahl-multifilamente) im Vergleich zu Carbonfaser Rovings/Pt (Carbonfaser-Multifilamente) etwa gleichwertig funktionieren und hier jeweils zu Wirkungsgraden von ca. 1% führen (ZnO auf Ta-Draht war hier noch nicht optimiert).

Vom Handling liegen die Vorteile jedoch klar bei der Bekinox®/Pt Gegenelektrode, da es sich bei den Carbonfaser Rovings um Faserbündel bestehend aus tausenden von lose liegenden Einzelfilamenten handelt (\varnothing im REM knapp 10 μm), die nicht gegeneinander fixiert sind & deshalb nicht wirklich geordnet parallel liegen. Das erschwert die Realisierung eines möglichst kleinen Elektrodenabstandes in den Faden-Faden Solarzellen, da die Gefahr des unbeabsichtigten Kontaktes von Solar- & Gegenelektrode und damit eines Kurzschlusses bestand. Aus diesem Grund gestaltete sich eine Verarbeitung dieser platinisierten Carbonfaser Multifilamente als textile Gegenelektrode in Solargeweben (analog Abb.40) auf den Maschinen in Greiz schwierig, so dass an dieser Stelle auf weitere Technologieversuche verzichtet wurde.

Es ist dabei anzumerken, dass die hier verwendeten CF Rovings eigentlich für den Einsatz als Verstärkungsfasern in Konstruktionswerkstoffen gedacht sind & nicht für elektronische Applikationen entwickelt oder optimiert wurden.

Abb.49 links zeigt weiterhin die Verwendung solcher platinisierten Carbonfaser Rovings in halb-textilen Farbstoffsolarzellen mit einer FTO-Glas/TiO₂/Dye DN285 Solarelektrode, die mit einem Iodid/Triiodid-haltigen Gelelektrolyt (EL65P12) einen AM1.5 Wirkungsgrad von 1.76% ergaben (I_{SC} : 7.51 mA/cm², V_{OC} : 790 mV, FF: 0.30/ A: 245 mm², Elektrodenlänge 24.5 mm, P_{IN} : 100 mA/cm², Präparation & Messung an Luft)

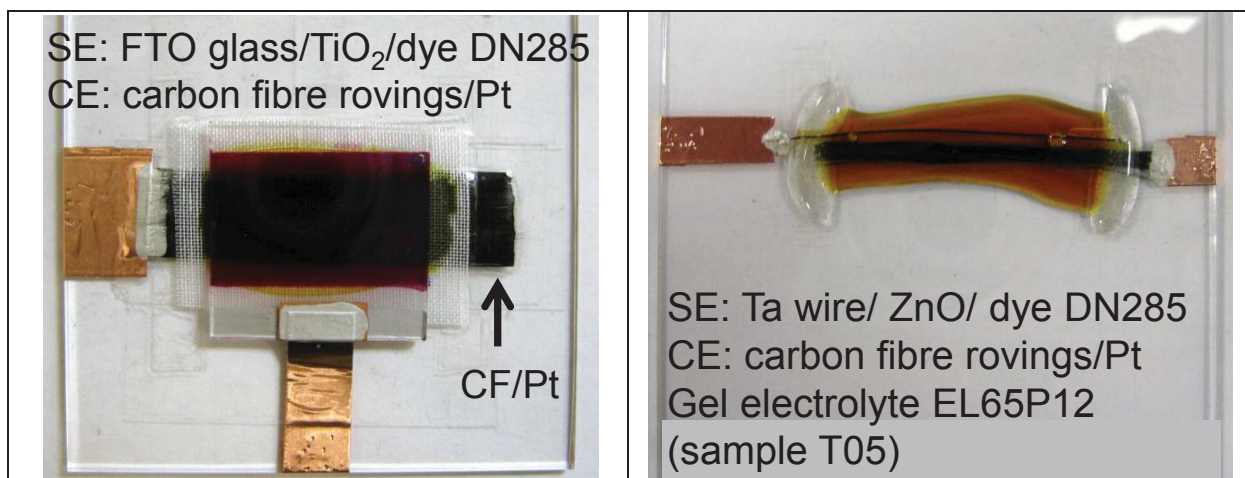


Abb.49 Einsatz von mittels Dipcoating platinisierten Carbonfaser Rovings als textile Gegenelektrode in halb-textilen Farbstoffsolarzellen mit einer FTO-Glas/TiO₂/Dye DN285 Solarelektrode (links; mit I⁻/J₃⁻ haltigem Gelelektrolyt EL65P12; I_{SC} : 7.51 mA/cm², V_{OC} : 790 mV, FF: 0.30, $\eta_{\text{AM1.5}}$: 1.76%; A: 245 mm², Elektrodenlänge 24.5 mm, P_{IN} : 100 mA/cm², Präparation & Messung an Luft) sowie in Faden-Fadensolarzellen (rechts, Probe T05 s. Tab.11, Präparation & Messung an Luft)

Des Weiteren wurde mittels der am TITK vorhandenen Labor-Fadenbeschichtungsanlage (FBA) die Erprobung grundlegender technologischer Lösungen zur Applikation organischer Schichten auf Fadenelektroden versucht.

Dass sich die zunächst im Handversuch entwickelte Precursor-Platinisierung von Edelstahlmultifilamenten (Bekinox®) an der FBA ebenso mittels eines dem Dipcoating ähnlichen Gießprinzip übertragen lässt, wurde bereits im Projekt TexSolar gezeigt. Auch wurde damals die Testung technologischer Grundprinzipien zur Beschichtung solcher Edelstahlmultifilamente mit hochviskosem Gelelektrolyt realisiert.

Zu lösende Fragestellungen an der FBA sind z. B., inwieweit mit der angedachten Technologie ein möglichst gleichmäßiger und vollständiger Auftrag der Schichten gelingt, ob eine kontrollierte Dicke erreicht werden kann, diese z. B. über den Durchmesser der Ummantelungsdüse, die Abzugsgeschwindigkeit oder die Temperatur im Temperierbehälter des Beschichtungsmediums variierbar ist oder wie man eine vollständige Trocknung auf der relativ kurzen Trocknerstrecke umsetzt.

Im Rahmen des Projektes wurde die Fadenbeschichtungsanlage verbessert hinsichtlich Intensivierung der Konvektionstrocknung sowie mit einem ergänzenden Einbau eines regelbaren Infrarottrockners.

An der LBA (Abb.50) ist der Gießer mit der Materialvorratskammer beheizbar, im Trocknungskanal können mit Heißluft maximal 300°C erreicht werden, die Wickelgeschwindigkeit ist zwischen 0.1 und 4 m/min regelbar.



Abb.50 Labor-Fadenbeschichtungsanlage (FBA) des TITK mit beheizbarem Gießer (oben rechts), die die Beschichtung von bis zu 5 Filamenten gleichzeitig gestattet (unten rechts) & mit einer vorhandenen Rolle-zu-Rolle Laborbeschichtungsanlage gekoppelt werden kann

Maschinenversuche an der FBA wurden erfolgreich durchgeführt:

- zur Platinisierung von Edelstahlmultifilamenten (Konzept B)
- zur Applikation von I^-/J_3^- haltigen Gelelektrolyten auf platinisierte Bekinox-Filamente (EL65P, Konzept B)
- zum Auftrag von Lochleiterpolymer P3HT (Poly-3-hexylthiophen, Struktur s. Abb.5) auf Bekinox®-Filamente (Konzept A)
- zum Auftrag von transparentem Lochtransportpolymer PEDOT:PSS (Clevios™, Struktur s. Abb.5) auf Bekinox®-Filamente mit P3HT (Konzept A)

Für die Beschichtung mit Lochleiterpolymer (P3HT) wurden folgende Maschinenparameter verwendet:

Rollenmaterial:	Bekinox® Edelstahlmultifilamente (2 gegeneinander verdrehte Bündel mit je 275 Monofilamenten, \varnothing Monofilament 12 μ m)
Beschichtungskammer:	Einzelkammer (2 ml)
Kanüle:	Kanüle mit Luer Lock Verbinder
Beschichtungsmittel:	P3HT in Chlorobenzen (2 wt.-%, 3 wt.-%, 4 wt.-%)
Spule:	Metall, \varnothing 85mm

Wickelgeschwindigkeit:	1 m/min
Gießertemperatur:	Raumtemperatur
Trockenkanal:	Raumtemperatur
Trocknung:	Gebläse Trocknerkanal aus, kein Annealing

Für die Abscheidung der transparenten Lochtransportschicht (PEDOT:PSS, Clevios™) auf P3HT-beschichtetes Bekinox® waren die Einstellungen:

Rollenmaterial:	Bekinox® Edelstahlmultifilamente beschichtet mit P3HT
Beschichtungskammer:	Einzelkammer (2 ml)
Kanüle:	Kanüle mit Luer Lock Verbinder
Beschichtungsmittel:	hochleitfähiges Clevios™ (5% DMSO Zusatz & Additive)
Spule:	Metall, Ø 85mm
Wickelgeschwindigkeit:	1 m/min
Gießertemperatur:	Raumtemperatur
Trocknung:	700 W IR Trockner (dabei entstehen ca. 80°C auf der Substratoberfläche), kein Annealing

Beide Materialien zeigen auf den eingesetzten Fadensubstraten gute Benetzung & weitgehend homogene Schichtbildung, so dass eine maschinentechnische Beschichtung von Multifilament-Substraten mit organischen Lochleiterpolymeren aus Lösungen auf eine derartige nasschemische Weise grundsätzlich machbar ist. Die maschinelle ZnO-Deposition auf leitfähigen Fäden mittels einer Fadengalvanikanlage ist beim Partner TITV Greiz prinzipiell möglich.

2.2. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses und der Erfahrungen

Smart Textiles sind ein neuer, sich rasch entwickelnder Markt mit Nutzeffekten in den Bereichen Outdoor/ Sport, Medizin/ Gesundheit/ Life Science/ ambulante & häusliche Patientenversorgung, Kommunikation & Unterhaltung sowie im Bereich Sicherheit & Militärtechnik. Beispiele sind leuchtende Textilien (Kinderbekleidung, Sicherheitsbekleidung), wärmende Textilien (z. B. heizbare Unterwäsche von WarmX), sensorische Textilien usw.

Diese neuen Felder eröffnen der Textilindustrie revolutionierende Marktchancen & dadurch möglicherweise die Chance einer Renaissance der klassischen Textiltechnologien.

Insgesamt zeigt der Markt für Sensorik & Mikrosysteme derzeit hohe Zuwachsraten. So sind aufgrund des Kostendruckes insbesondere Anwendungen im Gesundheitswesen z. B. für die intelligente und mobile Überwachung von Vitalparametern oder altersgerechte Assistenzsysteme für ein gesundes, möglichst lange von Fremdhilfe unabhängiges Leben in häuslicher Umgebung sehr gut denkbar.

Sensoren und MEMS sind dabei wesentliche Impulsgeber für die Weiterentwicklung moderner Produkte und innovativer Dienstleistungen. Dabei setzt die Mikrosystemtechnik Impulse für intelligente und mobile Lösungen für modernes Gesundheitsmonitoring in den Bereichen Ambient Assisted Living, mHealth, Smart Home, Sportdiagnostik, Telemedizin, Vitalfunktionsüberwachung und elektronische Textilien.

All diese Anwendungen benötigen eine mobile, bis zu einem gewissen Grad autarke Energieversorgung, die möglichst leichtgewichtig & einfach textil integrierbar ist. Derzeit existieren lediglich erste Ansätze für Solarmodule, die auf der textilen Integration semiflexibler Zellen oder Solarfolien basieren. Wirklich intrinsisch textilbasierte Farbstoffsolarzellen sind daher ein völlig neuer Lösungsansatz.

Der Vorteil von textilen Substraten ist, sie sind aufgrund ihrer extremen mechanischen Belastbarkeit sehr robust, flexibel & nachgiebig, leicht, preiswert und gut verfügbar. Fasern kann man verweben, verstricken, verflechten, verstickten oder anderweitig textil verarbeiten, so dass eine große Vielfalt 2-dimensionaler oder 3-dimensionaler Strukturen möglich ist, die

für Photovoltaik-, Light-Harvesting-, Sensorik- oder Aktorik-Applikationen integriert in elektronische Textilien & Smart Textiles höchst interessant sind.

Unter diesem Aspekt sind textile Solarzellen (inklusive Fadensolarzellen) ein international (& besonders in China) ernsthaft betriebenes Forschungsgebiet, wie Reviews aus 2012 & 2013 belegen. Dabei können die im Projekt erreichten Ergebnisse sehr gut mithalten und es wurde, nach unserem Kenntnisstand, erstmals die Machbarkeit volltextiler organischer Solargewebe auf metallisierten Chemiefasern demonstriert.

Die unmittelbare Ergebnisverwertung erfolgte zunächst in Form von gemeinsamen Konferenzauftritten, Präsentationen auf den öffentlichen Statusseminaren der MST-Textil, Veröffentlichungen sowie in der weiteren Projektakquisition, um die Industrie auf diese Forschungsarbeiten aufmerksam zu machen oder auch als künftige Investoren zu interessieren.

Nach Abschluss des Projektes besteht die Möglichkeit, die erzielten Forschungsergebnisse in verschiedenen Applikationsfeldern weiter zu vermarkten.

Des Weiteren kann das TITK die Synthese von Gelelektrolytkomponenten (Gelbildner, ionische Flüssigkeiten, Cobalt-Komplexe) oder die Herstellung der Gelelektrolyte direkt oder ebenfalls in Form von Ausgründungen, Lizenzvergabe etc. vermarkten. Außerdem ist die Nutzung der Gelelektrolyte für andere Applikationen wie elektrochrome Module, nicht-textile Farbstoffsolarzellen, Batterien u. ä. sowie der Festelektrolyte zur Weiterentwicklung von nichttextilen anorganisch-organischen Hybridsolarzellen denkbar.

2.3. Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

In 2 Arbeiten zu Farbstoffsolarzellen auf textilen Fasersubstraten (kein Draht oder Edelstahl) wurden Carbonfasern (CF) bzw. CNT-Fasern (Carbon Nanotube) verwendet, jedoch mit zu sinterndem TiO₂ und nitrilhaltigem Flüssigelektrolyt in einer versiegelten Kapillare ($\eta = 1.9\%^{58}$, CF beidseitig) bzw. unter Benutzung von FTO-Glasträgern ($2.6\%^{59}$, CNT Faser auf FTO-Glas gesponnen & Sintern, CE: FTO-Glas/Pt, Flüssigelektrolyt). D. h. hier ist man noch nicht bei wirklich textilen Devices. Die im Projekt angestrebte Lösung wird davon nicht berührt.

2.4. Erfolgte oder geplante Veröffentlichung des Ergebnisses

Unter Federführung des TITK wurde zu den Projektergebnissen in 3 internationalen Tagungsbänden und 3 internationalen Vorträgen berichtet, weiterhin flossen die Ergebnisse des TITK in 2 Vollpaper, 1 Tagungsband & und 6 Vorträge bei den Partnern ein.

Publikationen:

Textile-Compatible Substrate Electrodes with Electrodeposited ZnO - A New Pathway to Textile-Based Photovoltaics

T. Loewenstein, M. Rudolph, M. Mingebach, K. Strauch, Y. Zimmermann, A. Neudeck, S. Sensfuss, D. Schlettwein,
Chem. Phys. Chem. 11 (2010) 783-788, DOI: 10.1002/cphc.200900428

TexSolar – Entwicklung einer textilbasierten Farbstoffsolarzelle

N. Nickel, Y. Zimmermann, A. Neudeck, U. Möhring, S. Sensfuss, T. Löwenstein, D. Schlettwein

⁵⁸ X. Cai, S. Hou, H. Wu, Z. Lv, Y. Fu, D. Wang, C. Zhang, H. Kafafy, Z. Chu, D. Zou, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 125

⁵⁹ T. Chen, L. Qiu, Z. Cai, F. Gong, Z. Yang, Z. Wang, H. Peng, Nano Lett. 12 (2012) 2568

Textile based dye-sensitized solar cells

S. Sensfuss, G. Nazmutdinova, H. Schache, K. Strauch, M. Rudolph, D. Schlettwein, A. Neudeck, N: Nickel
Proceedings of EPoSS Annual Forum (European Technology Platform on Smart Systems Integration), 7.-8.10.10, Lissabon/ Session 3

Textile based dye-sensitized solar cells with electrodeposited ZnO

S. Sensfuss, G. Nazmutdinova, H. Schache, K. Strauch, M. Rudolph, D. Schlettwein, A. Neudeck, N: Nickel
Proceedings of 6th Global Plastic Electronics Conference & Exhibiton 2010, Dresden, 19.-21.10.10, CT4.1.02

Textile based Solar Cells – the Key for the Power Supply for Microsystems

Y. Zimmermann, N. Stabenau, A. Neudeck, U. Möhring, T. Loewenstein, M. Rudolph, K. Strauch, D. Schlettwein, G. Nazmutdinova, H. Schache, S. Sensfuss
Proceedings of the 5th Aachen-Dresden International Textile Conference (ADITC), Aachen, 24.-25.11.11 (Poster P35)

Textile based dye-sensitized solar cells

S. Sensfuss, G. Nazmutdinova, H. Schache, M. Rudolph, M. Beu, K. Strauch, D. Schlettwein, Y. Zimmermann, A. Neudeck
Proceedings of the 5th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE12), 02.-05.07.12, Thessaloniki, pp.87

Vorträge

Entwicklung einer textilbasierten Farbstoffsolarzelle für die Energieversorgung flexibler Mikrosysteme auf der Basis intelligenter technischer Textilien

D. Schlettwein, S. Sensfuß, N. Nickel
Statusmeeting mst-textil, 15./16.06.10, Berlin (Vortrag)

Textile based dye-sensitized solar cells

S. Sensfuss, G. Nazmutdinova, H. Schache, K. Strauch, M. Rudolph, D. Schlettwein, A. Neudeck, N: Nickel
EPoSS Annual Forum (European Technology Platform on Smart Systems Integration), 7.-8.10.10, Lissabon (Vortrag)

Textile based dye-sensitized solar cells with electrodeposited ZnO

S. Sensfuss, G. Nazmutdinova, H. Schache, K. Strauch, M. Rudolph, D. Schlettwein, A. Neudeck, N: Nickel
6th Global Plastic Electronics Conference & Exhibiton 2010, 19.-21.10.10, Dresden (Vortrag)

Textile based solar cells – An Access for the Energy Supply of Microsystems

U. Möhring
7. Textextil-Symposium 2010; North America; 18. -20. Mai 2010; Georgia World Congress Center; Atlanta/GA (Vortrag)

Photoelectrochemistry goes Textile: Fundamental Considerations and Materials Aspects to Realize Solar Cells on Textile Electrodes

D. Schlettwein
5th Gerischer Symposium, Berlin, June 22 - 24, 2011 (Vortrag)

Textile based Solar Cells – the Key for the Power Supply for Microsystems

Y. Zimmermann, N. Stabenau, A. Neudeck, U. Möhring, T. Loewenstein, M. Rudolph, K. Strauch, D. Schlettwein, G. Nazmutdinova, H. Schache, S. Sensfuss

Proceedings of the 5th Aachen-Dresden International Textile Conference (ADITC), Aachen, 24.-25.11.11 (Postervortrag P35)

Korrosionsstabile textilbasierte Solarzellen

Y. Zimmermann, D. Schlettwein, S. Sensfuß, F. Endres

6. Statusseminar mst-textil, 11.-12.06.12 Berlin (Vortrag)

Textile based dye-sensitized solar cells

S. Sensfuss, G. Nazmutdinova, H. Schache, M. Rudolph, M. Beu, K. Strauch, D. Schlettwein, Y. Zimmermann, A. Neudeck

5th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE12), 02.-05.07.12, Thessaloniki (Vortrag)

Korrosionsstabile textilbasierte Solarzellen

D. Schlettwein, S. Sensfuß, N. Stabenau, F. Endres

7. Statusseminar mst-textil, 26.02.13 Leipzig (Vortrag)

Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung unseres Projektes (16SV4044, Verbundnummer W4TEX002) im Förderprogramm „IKT 2020 - Forschung für Innovationen“ sowie der VDI/VDE Innovation + Technik GmbH für die jederzeit vorbildliche und konstruktive Projektbetreuung.